

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-171385

(43)Date of publication of application : 20.06.2003

(51)Int.Cl.

C07F 7/10
C09K 11/06
H05B 33/14
H05B 33/22

(21)Application number : 2002-165774

(71)Applicant : MITSUMI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 06.06.2002

(72)Inventor : HASEGAWA NORIO
SHIGA AKIRA
ITAGAKI YOICHI

(30)Priority

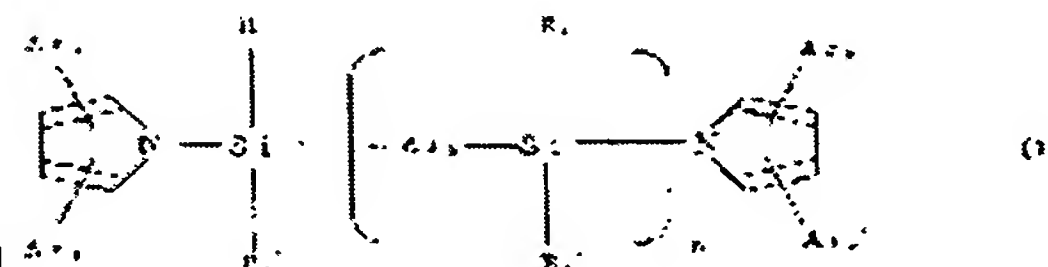
Priority number : 2001298593 Priority date : 27.09.2001 Priority country : JP

(54) ORGANIC ELECTROCONDUCTIVE COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an organic material having intensive electroconductivity and heat resistance and provide an organic electroluminescent element in which an organic luminescent layer or at least one of the organic luminescent layer and an organic carrier transport layer contains the organic material having the intensive electroconductivity and heat resistance.

SOLUTION: The organic electroconductive compound is expressed by formula (1) wherein (n) represents a 1-10 integer; (k) represents 2-(n+1) integer; Ar1, Ar1', Ar2 and Ar2' express each a substituted or nonsubstituted aromatic hydrocarbon ring or a heteroring which is condensed with a pyrrole ring in formula (1) by mutually having a carbon-carbon bond between 2 and 3 or 4 and 5 positions of the pyrrole ring; Ar3 expresses a divalent group of a substituted or nonsubstituted aromatic hydrocarbon or a heterocyclic compound; R1, R1', Rk and Rk' express each an aliphatic hydrocarbon group, a substituted or nonsubstituted aryl group or a heterocyclic group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-171385

(P2003-171385A)

(43) 公開日 平成15年 6 月20日 (2003. 6. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 7 F 7/10		C 0 7 F 7/10	S 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0 4 H 0 4 9
	6 9 0		6 9 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-165774(P2002-165774)
(22) 出願日 平成14年 6 月 6 日 (2002. 6. 6)
(31) 優先権主張番号 特願2001-298593(P2001-298593)
(32) 優先日 平成13年 9 月27日 (2001. 9. 27)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006220
ミツミ電機株式会社
東京都多摩市鶴牧 2 丁目11番地 2
(72) 発明者 長谷川 典夫
神奈川県厚木市酒井1601 ミツミ電機株式
会社厚木事業所内
(72) 発明者 志賀 朗
神奈川県厚木市酒井1601 ミツミ電機株式
会社厚木事業所内
(74) 代理人 100070150
弁理士 伊東 忠彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機導電性化合物及び有機電界発光素子

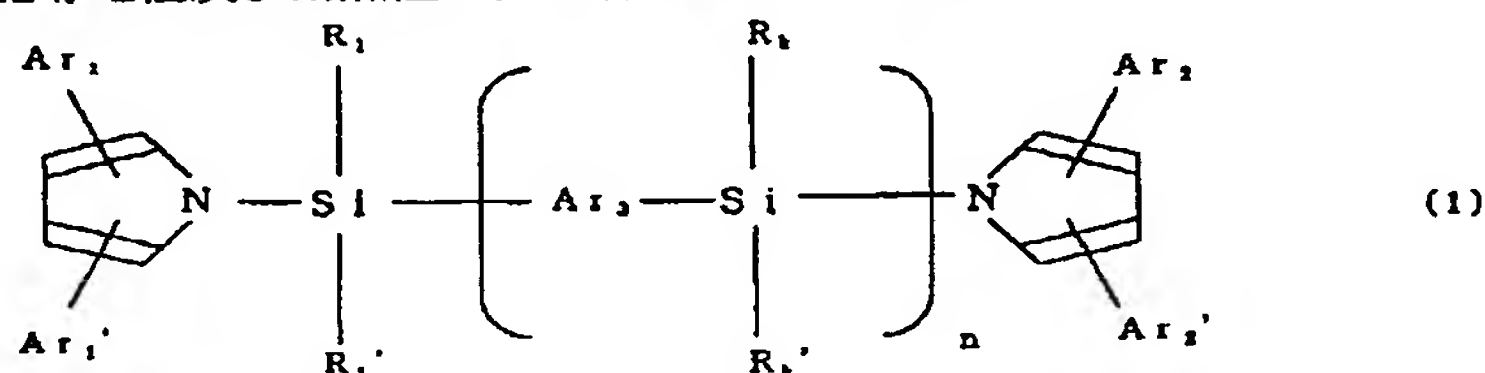
(57) 【要約】

【課題】 導電性及び耐熱性の高い有機材料を提供すると共に、有機発光層又は有機発光層及び有機キャリア輸送層の少なくとも一つが前記導電性及び耐熱性の高い有機*

* 材料を含む有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【解決手段】 有機材料を、一般式 (1)

【化 2 1】



で表され、nは、1乃至10の整数であり、kは、2乃至n+1の整数であり、Ar₁、Ar₁'、Ar₂、及びAr₂'は、それぞれ、一般式(1)中のピロール環の2, 3-位の炭素間結合又は4, 5-位の炭素間結合を共有して前記ピロール環に縮合する置換又は無置換の

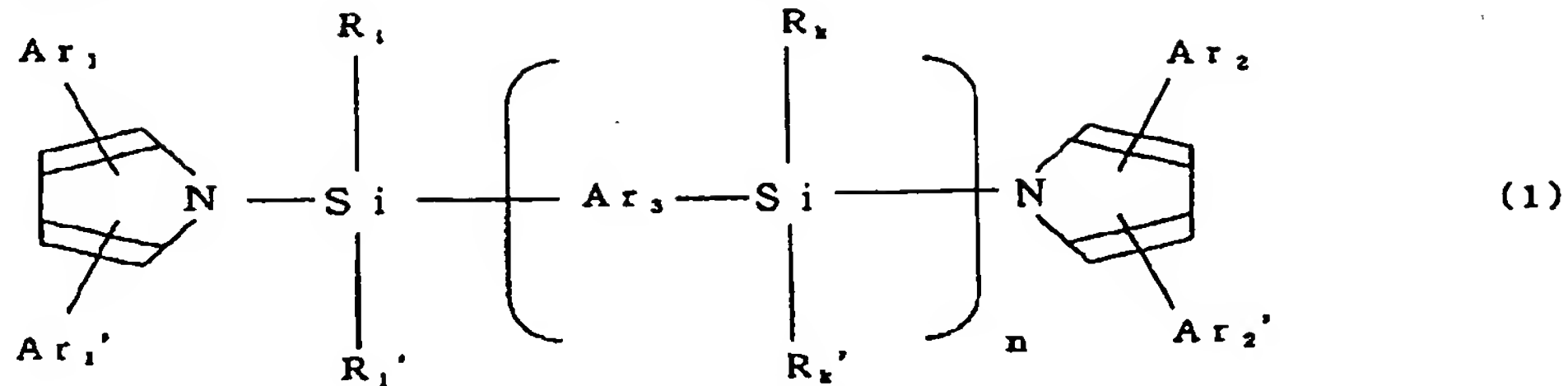
芳香族炭化水素環又は複素環であり、Ar₃は、置換又は無置換の芳香族炭化水素又は複素環式化合物の二価基であり、R₁、R₁'、R_k、及びR_k'は、それぞれ、脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換のアリール基若しくは複素環基、である導電性化合物とする。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)



で表され、

nは、1乃至10の整数であり、

kは、2乃至n+1の整数であり、

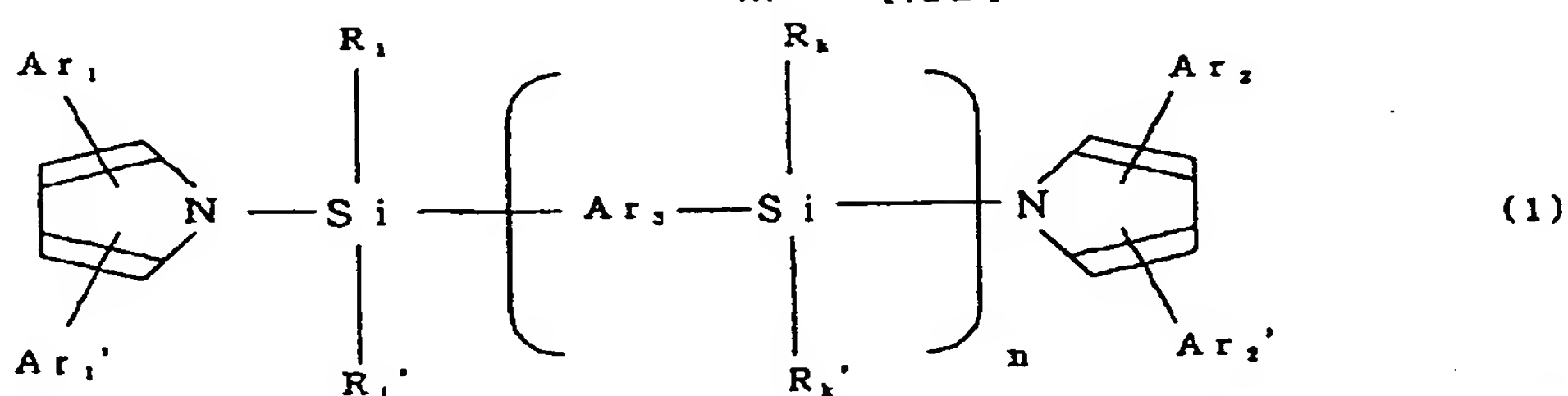
Ar₁、Ar₁'、Ar₂、及びAr₂'は、それぞれ、一般式(1)中のピロール環の2, 3-位の炭素間結合又は4, 5-位の炭素間結合を共有して前記ピロール環に縮合する置換又は無置換の芳香族炭化水素環又は複素環であり、

10※ Ar₃は、1, 4-フェニレン基を除く、置換又は無置換の芳香族炭化水素又は複素環式化合物の二価基であり、

R₁、R₁'、R_k、及びR_k'は、それぞれ、脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換のアリール基若しくは複素環基、であることを特徴とする導電性化合物。

【請求項2】 一般式(1)

【化2】



で表され、

nは、1乃至10の整数であり、

kは、2乃至n+1の整数であり、

Ar₁、Ar₁'、Ar₂、及びAr₂'は、それぞれ、一般式(1)中のピロール環の2, 3-位の炭素間結合又は4, 5-位の炭素間結合を共有して前記ピロール環に縮合する置換又は無置換の芳香族炭化水素環又は複素環であり、

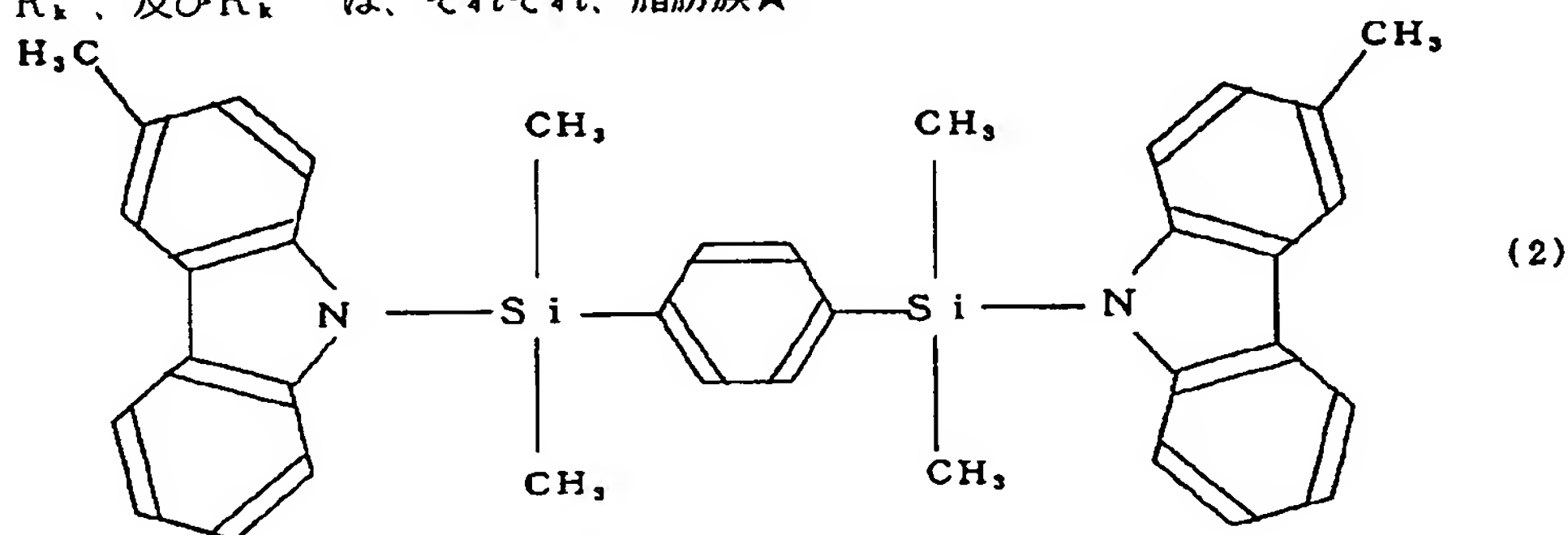
Ar₃は、1, 4-フェニレン基であり、R₁、R₁'、R_k、及びR_k'は、それぞれ、脂肪族★

★炭化水素基、又は置換若しくは無置換のアリール基若しくは複素環基、であることを特徴とする導電性化合物。

【請求項3】 前記Ar₁、Ar₁'、Ar₂、及びAr₂'は、全てが同一であることはない、及び/又は、前記R₁、R₁'、R_k、及びR_k'は、全てが同一であることはない、ことを特徴とする請求項1又は2記載の導電性化合物。

【請求項4】 化学式(2)

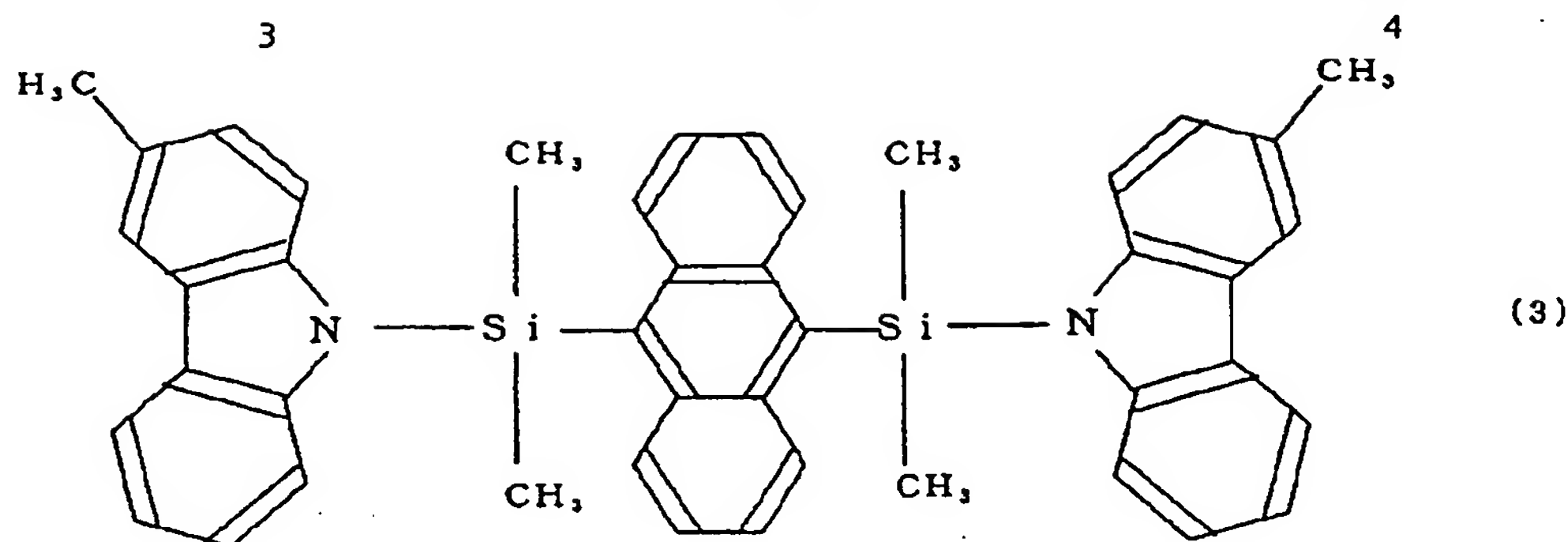
【化3】



で表されることを特徴とする導電性化合物。

【請求項5】 化学式(3)

【化4】



で表されることを特徴とする導電性化合物。

【請求項6】 陰極及び陽極に挟まれた、有機発光層又は有機発光層及び有機キャリア輸送層を有する有機電界発光素子において、前記有機発光層、又は前記有機発光層及び有機キャリア輸送層の少なくとも一つは、請求項1乃至5いずれか1項記載の導電性化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性化合物、並びに、陰極及び陽極に挟まれた、有機発光層又は有機発光層及び有機キャリア輸送層を有する有機電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機電界発光素子は、低電圧で高輝度の発光が得られる為、様々なディスプレイ装置の表示素子やバックライトのような照明光源などへの利用が期待されている。有機電界発光素子の典型的な構造は、図1に示すように、基板上に、透明電極である陽極、陽極からの正孔を効率良く輸送する有機正孔輸送層、蛍光性を有する有機発光層、陰極からの電子を効率良く輸送する有機電子輸送層、金属電極の陰極を順次積層した構造をしている。ここで有機正孔輸送層、有機発光層、有機電子輸送層は、それぞれ適切な有機材料で形成される。このような有機電界発光素子の両電極に直流電圧を印加すると、陰極から電子が有機電子輸送層を通じて有機発光層の伝導レベルに注入され、一方陽極からは正孔が、正孔輸送層を通じて有機発光層の価電子レベルに注入される。有機発光層で両レベルを移動する電子と正孔が再結合したときに放出されるエネルギーによって、有機発光層を構成している蛍光性材料が励起一重項状態に励起され、その蛍光性材料がエネルギー緩和するときに蛍光を発光する。

【0003】従来の図1に示す構造の有機電界発光素子においては、有機正孔輸送層、有機発光層、有機電子輸送層などの有機材料層は、絶縁体材料で形成された薄膜

が多く、両電極間に電圧を印加して電流を注入する為には、電極－有機材料層及び有機材料層間の界面における導電性を支配するキャリア（正孔又は電子）の注入効率を向上させたり、有機材料層の薄膜自体のキャリア密度、キャリアの移動度を高くする必要があった。具体的には、トリス（8－ヒドロキシキノリナト）アルミニウム錯体（Alq）等に代表される金属錯体やTPD（ビス〔N－（3－メチルフェニル）－N－フェニル〕ベンジジン）、 α -NPD（ビス〔N－（1－ナフチル）－N－フェニル〕ベンジジン）に代表されるアリールアミン類等が用いられてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら従来の有機材料を用いた有機電界発光素子では、電極や有機材料層の界面におけるキャリア注入特性や、有機材料層の薄膜内のキャリア密度及びキャリア移動度が低い為に、導電性が不十分であり、電極間に高電圧を印加しなければならない。有機電界発光素子に高電圧を印加することは、素子の寿命を短くする原因となるという問題がある。

【0005】また、従来の有機材料を用いた有機電界発光素子では、駆動時の通電による発熱や発光による発熱の為に素子が高温になり、陰極と有機電子輸送層との界面の剥離や、陰極の酸化が起こり素子の劣化が起こり得るという問題もある。

【0006】本発明は、上記問題に鑑みなされたものであり、導電性及び耐熱性の高い有機材料を提供することを目的とする。

【0007】また、本発明は、有機発光層又は有機発光層及び有機キャリア輸送層の少なくとも一つが前記導電性及び耐熱性の高い有機材料を含む有機電界発光素子を提供することを目的とする。

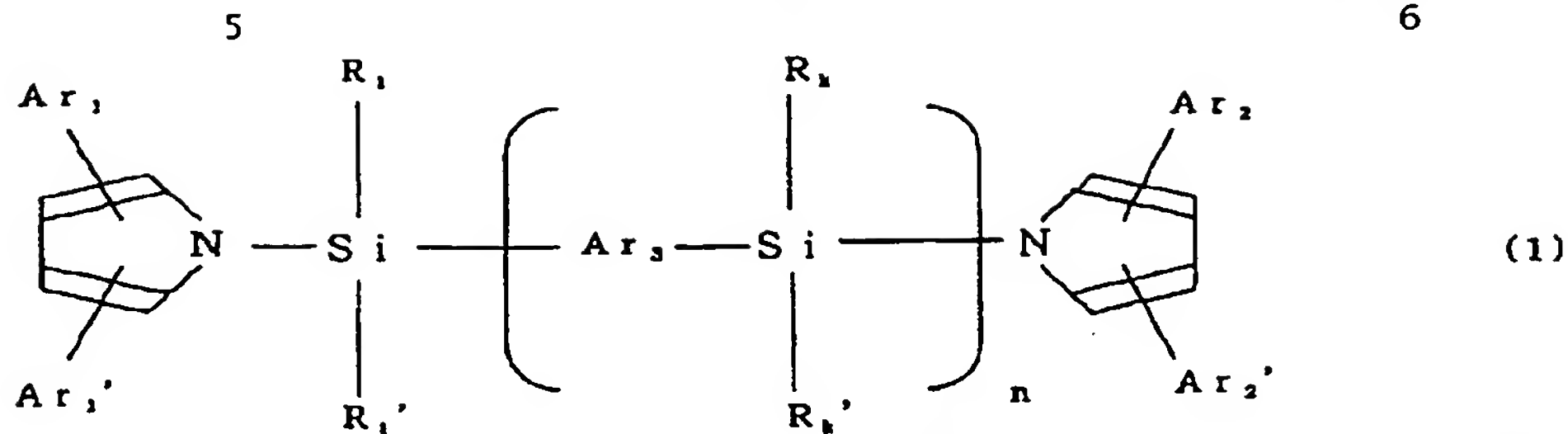
【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、導電性化合物であって、一般式（1）

【0009】

【化5】

(4)



で表され、 n は、1乃至10の整数であり、 k は、2乃至 $n+1$ の整数であり、 Ar_1 、 Ar_1' 、 Ar_2 、及び Ar_2' は、それぞれ、一般式(1)中のピロール環の2, 3-位の炭素間結合又は4, 5-位の炭素間結合を共有して前記ピロール環に縮合する置換又は無置換の芳香族炭化水素環又は複素環であり、 Ar_3 は、1, 4-フェニレン基を除く、置換又は無置換の芳香族炭化水素又は複素環式化合物の二価基であり、 R_1 、 R_1' 、 R_k 、及び R_k' は、それぞれ、脂肪族炭化水素基、又*

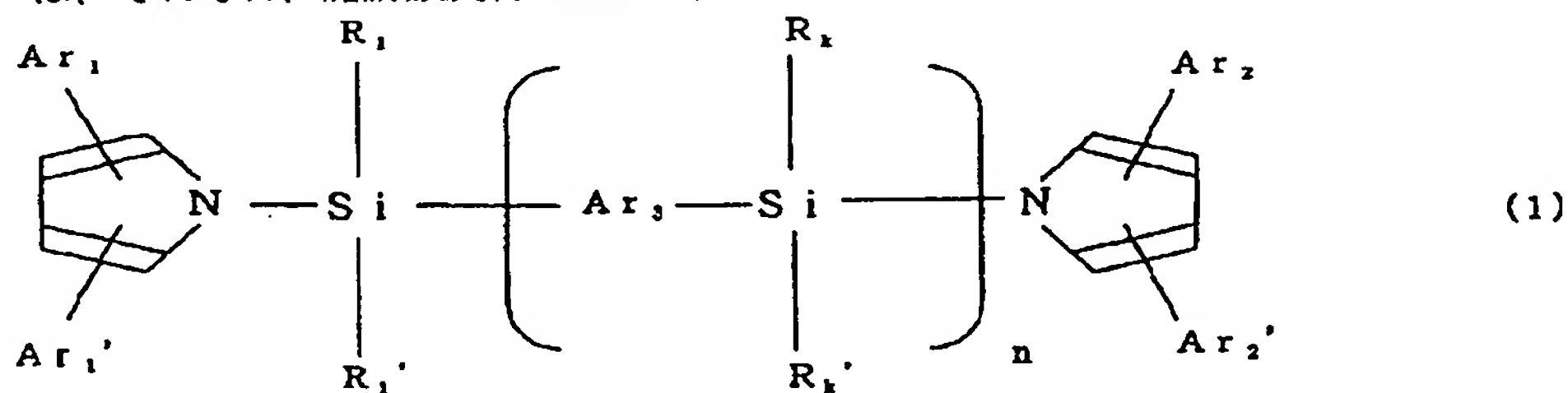
*は置換若しくは無置換のアリール基若しくは複素環基、であることを特徴とする。

10 【0010】請求項1記載の発明によれば、導電性及び耐熱性の高い有機材料を提供することができる。

【0011】請求項2記載の発明は、導電性化合物であって、一般式(1)

【0012】

【化6】



で表され、 n は、1乃至10の整数であり、 k は、2乃至 $n+1$ の整数であり、 Ar_1 、 Ar_1' 、 Ar_2 、及び Ar_2' は、それぞれ、一般式(1)中のピロール環の2, 3-位の炭素間結合又は4, 5-位の炭素間結合を共有して前記ピロール環に縮合する置換又は無置換の芳香族炭化水素環又は複素環であり、 Ar_3 は、1, 4-フェニレン基であり、 R_1 、 R_1' 、 R_k 、及び R_k' は、それぞれ、脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換のアリール基若しくは複素環基、であることを特徴とする。

【0013】請求項2記載の発明によれば、導電性及び耐熱性の高い有機材料を提供することができる。 ※

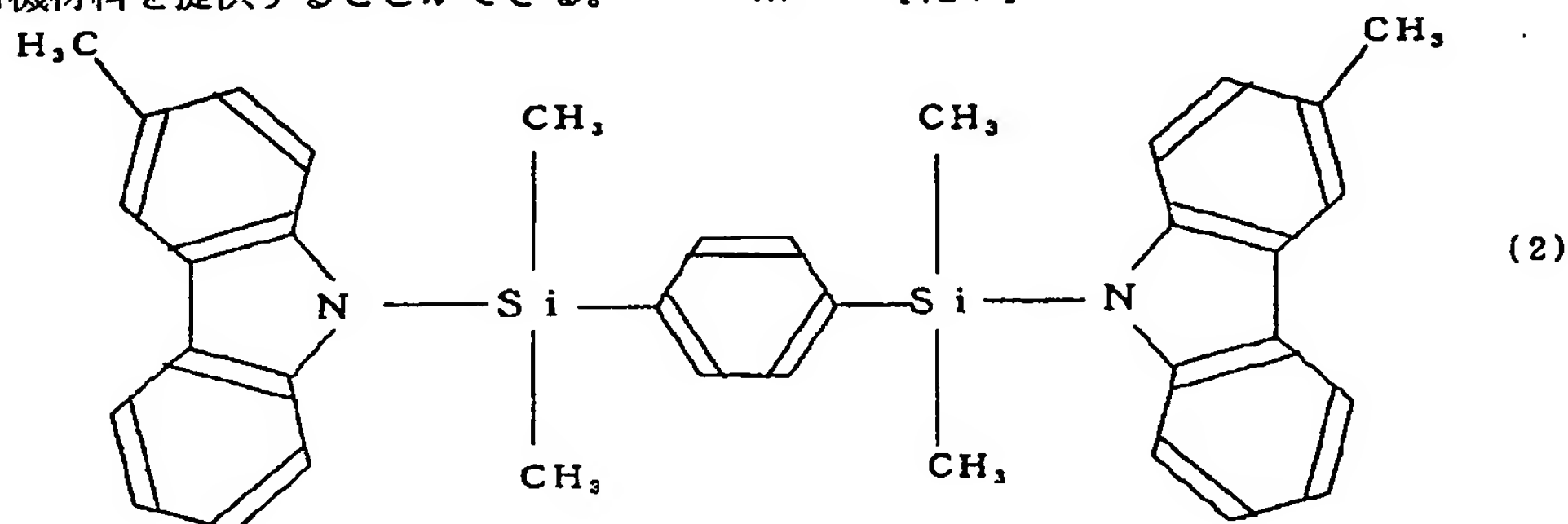
※【0014】請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載の導電性化合物において、前記 Ar_1 、 Ar_1' 、 Ar_2 、及び Ar_2' は、全てが同一であることはなく、及び/又は、前記 R_1 、 R_1' 、 R_k 、及び R_k' は、全てが同一であることはなく、ことを特徴とする。

30 【0015】請求項3記載の発明によれば、導電性及び耐熱性が高く、かつ透明度の高い有機材料を提供することができる。

【0016】請求項4記載の発明は、導電性化合物であって、化学式(2)

【0017】

【化7】



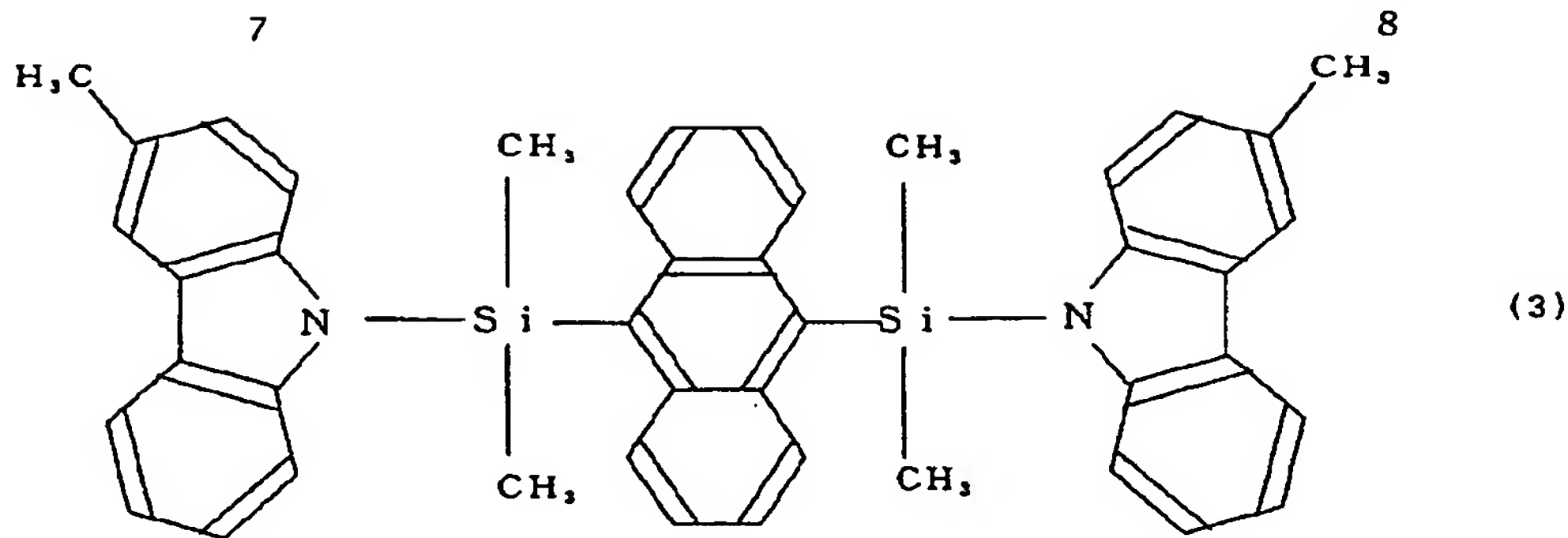
で表されることを特徴とする。

【0018】請求項4記載の発明によれば、導電性及び耐熱性に優れ、簡便に合成できる有機材料を提供することができる。

【0019】請求項5記載の発明は、導電性化合物であって、化学式(3)

【0020】

【化8】



で表されることを特徴とする。

【0021】請求項5記載の発明によれば、導電性及び耐熱性が高く、容易に合成できる有機材料を提供することができる。

【0022】請求項6記載の発明は、有機電界発光素子において、陰極及び陽極に挟まれた、有機発光層又は有機発光層及び有機キャリア輸送層を有する有機電界発光素子において、前記有機発光層、又は前記有機発光層及び有機キャリア輸送層の少なくとも一つは、請求項1乃至5いずれか1項記載の導電性化合物を含むことを特徴とする。

*【0023】請求項6記載の発明によれば、有機発光層又は有機発光層及び有機キャリア輸送層の少なくとも一つが導電性及び耐熱性の高い有機材料を含む有機電界発光素子を提供することができる。

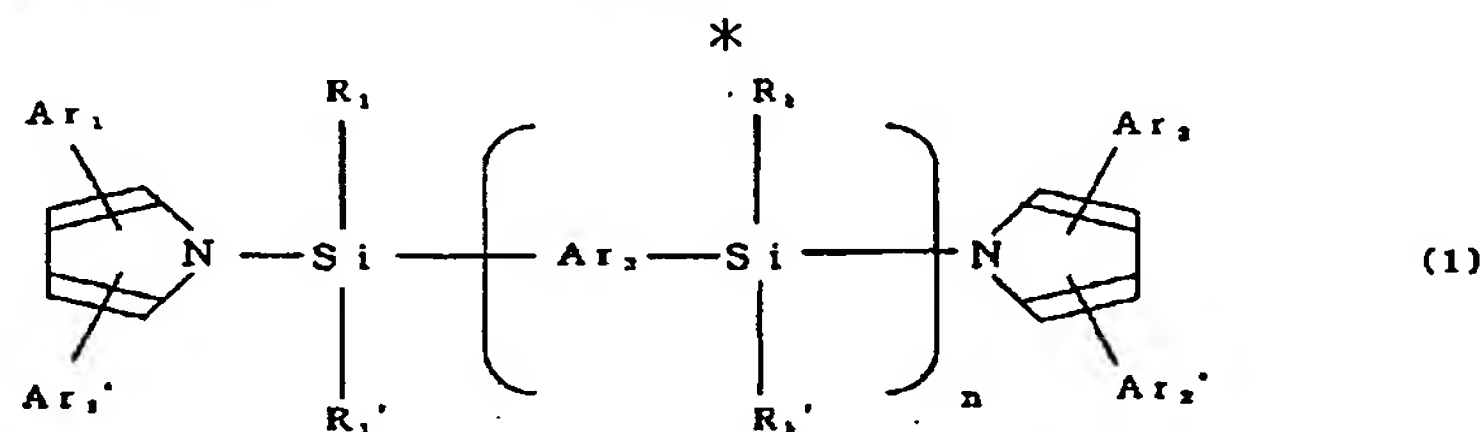
【0024】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態について説明する。

【0025】本発明の導電性化合物は、一般式(1)

【0026】

【化9】



で表されるような、ケイ素と芳香族炭化水素又は複素環式化合物を含む構造単位を有し、このケイ素と芳香族炭化水素又は複素環式化合物を含む構造単位で形成される主鎖の末端にピロール環構造を含む基を結合させた構造の化合物である。ここで、ケイ素と芳香族炭化水素又は複素環式化合物を含む構造単位の数nは、1乃至10の整数である。nが11以上の整数の場合には、合成が困難であると同時に、分子量が大きくなり過ぎ、真空蒸着による蒸着膜の形成も困難である。好ましくは、nは、1乃至5である。kは、ケイ素と芳香族炭化水素又は複素環式化合物を含む構造単位の番号であり、一般式(1)では2乃至n+1の整数である。

【0027】Ar₁、Ar₁'、Ar₂、及びAr₂'は、それぞれ置換又は無置換の芳香族炭化水素環又は複素環である。ただしこれらの芳香族炭化水素環又は複素環は、一般式(1)において、それぞれのピロール環の2、3-位の炭素間結合又は4、5-位の炭素間結合を共有して、そのピロール環に縮合する縮合環である。つまり、Ar₁がピロール環の2、3-位の炭素間結合を共有するような芳香族炭化水素環又は複素環であるならば、Ar₁'は同じピロール環の4、5-位の炭素間結合を共有するような芳香族炭化水素環又は複素環である。Ar₁とAr₁'は同一の環でも異なる環であって

もよい。Ar₂、及びAr₂'も、上述のAr₁及びAr₁'と同様である。

【0028】Ar₁、Ar₁'、Ar₂、及びAr₂'の芳香族炭化水素環は、単環又は縮合多環の芳香族炭化水素環であり、好ましくは炭素数が5乃至14であり、例えばベンゼン、シクロペンタジエン、インデン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ビフェニルの環などである。

【0029】Ar₁、Ar₁'、Ar₂、及びAr₂'の複素環は、炭素数及びヘテロ原子数の和が5乃至14であり、好ましくは窒素原子、酸素原子、硫黄原子の少なくとも一つを含む芳香族複素環、例えば、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ビリジン、ピラジン、ピリミジン、フラン、チオフェン、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、キノリン、インドール、カルバゾール、アクリジンなどである。

【0030】これらの芳香族炭化水素環及び複素環は、置換基を有してもよく、置換基は、好ましくは炭素数1乃至10のアルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシルなど、炭素数2乃至10のアルケニル基、例え

ば、ビニル、アリル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ペンテニルなど、炭素数2乃至10のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、3-ペンチニルなど、炭素数2乃至10のアルコキシ基、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど、ハロゲン基、例えば、フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨードである。

【0031】本発明の化合物において、 Ar_1 、 Ar_1' 、 Ar_2 、及び Ar_2' が置換基の無いベンゼン環である場合は、ケイ素と芳香族炭化水素又は複素環式化合物を含む主鎖の両末端が9-カルバゾリル基である化合物である。

【0032】 Ar_3 は、置換又は無置換の芳香族炭化水素又は複素環式化合物の二価基である。

【0033】 Ar_3 の芳香族炭化水素は、単環又は縮合多環の芳香族炭化水素であり、好ましくは炭素数が5乃至22であり、例えばベンゼン、シクロペンタジエン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、クリセン、ビレン、ペンタセン、ペンタフェン、ピセン、ペリレンなどである。

【0034】 Ar_3 の複素環式化合物は、炭素数及びヘテロ原子数の和が5乃至22であり、好ましくは窒素原子、酸素原子、硫黄原子の少なくとも一つを含む芳香族複素環式化合物、例えば、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ビリジン、ピラジン、ピリミジン、フラン、チオフェン、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、キノリン、インドール、カルバゾール、アクリジンなどである。

【0035】これらの芳香族炭化水素及び複素環式化合物は、置換基を有してもよく、置換基は、好ましくは炭素数1乃至10のアルキル基、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシルなど、炭素数2乃至10のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ペンテニルなど、炭素数2乃至10のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、3-ペンチニルなど、炭素数2乃至10のアルコキシ基、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど、ハロゲン基、例えば、フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨードである。

【0036】 R_1 、 R_1' 、 R_k 、及び R_k' ($k=2, \dots, n+1$)は、それぞれ、脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換のアリール基若しくは複素環基である。 R_k 、及び R_k' は同一の基でも異なる基であってもよい。 R_1 及び R_1' も、 R_k 及び R_k' と同様である。

【0037】 R_1 、 R_1' 、 R_k 、及び R_k' の脂肪族炭化水素基は、直鎖、分岐、又は環状であってもよく、

好ましくは炭素数1乃至10のアルキル基、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシルなど、炭素数2乃至10のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ペンテニルなど、炭素数2乃至10のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、3-ペンチニルなど、炭素数3乃至12のシクロアルキル基、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル及びそれらのアルキル置換体などである。

【0038】 R_1 、 R_1' 、 R_k 、及び R_k' のアリール基は、単環又は縮合多環のアリール基であり、好ましくは炭素数が5乃至14であり、例えばフェニル、1,3-シクロペンタジエン-1-イル、2-インデニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-アントリル、2-フェナントリル、4-ビフェニルなどである。

【0039】 R_1 、 R_1' 、 R_k 、及び R_k' の複素環基は、炭素及びヘテロ原子数の和が5乃至14であり、好ましくは窒素原子、酸素原子、硫黄原子の少なくとも一つを含む芳香族複素環基、例えば、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ビリジル、ピラジニル、ピリミジニル、フリル、チエニル、チアゾリル、イソチアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、キノリル、インドリル、カルバゾリル、アクリジニルなどである。

【0040】これらのアリール基、複素環基は置換基を有してもよく、置換基は、好ましくは炭素数1乃至10のアルキル基、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシルなど、炭素数2乃至10のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ペンテニルなど、炭素数2乃至10のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、3-ペンチニルなど、炭素数2乃至10のアルコキシ基、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど、ハロゲン基、例えば、フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨードである。

【0041】本発明の化合物は π 電子系である芳香族炭化水素環や複素環を有するケイ素の化合物であり、従来のキャリア輸送材料よりも高いキャリア輸送性能を有しており、導電性の高い有機材料である。また本発明の化合物は、分子量が大きい為、融点が高い。従って、耐熱性の高い有機材料であることも特徴である。すなわち本発明の化合物は、導電性及び耐熱性の高い有機材料を提供し得る。

【0042】本発明の化合物の分子は、非対称であることが望ましい。本発明において化合物の分子が非対称であるとは、化学式(1)の化合物において、 Ar_1 、 A

r_1' 、 Ar_2 、及び Ar_2' の全てが同一ではないこと、及び／又は、 R_1 、 R_1' 、 R_k 、及び R_k' の全てが同一ではないことである。この場合には本発明の化合物の分子は非対称性を有し、固体状態で分子が規則的に配列せず結晶化しにくい。このようにして固体の結晶化を抑制することにより、結晶が白濁せずに透明度を保持することができる。

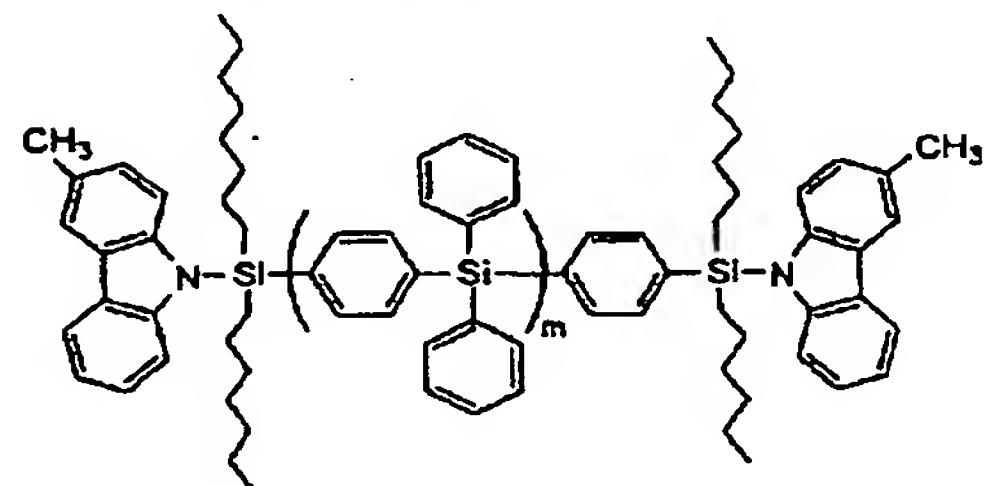
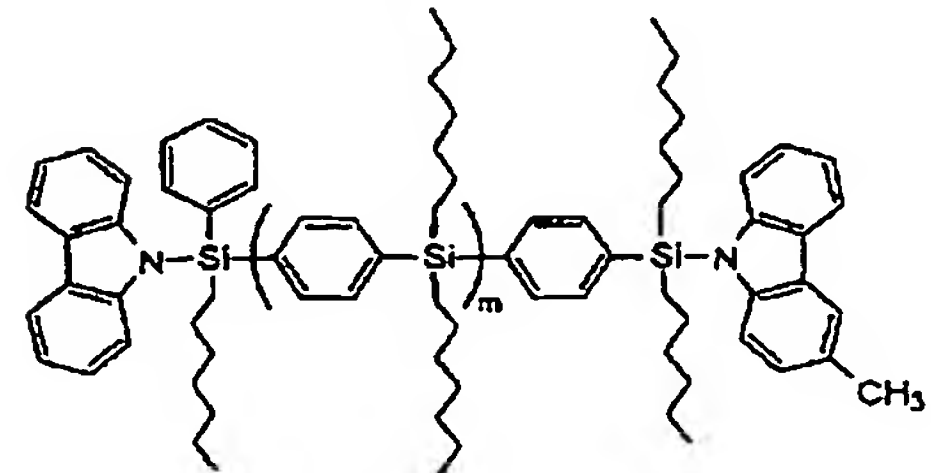
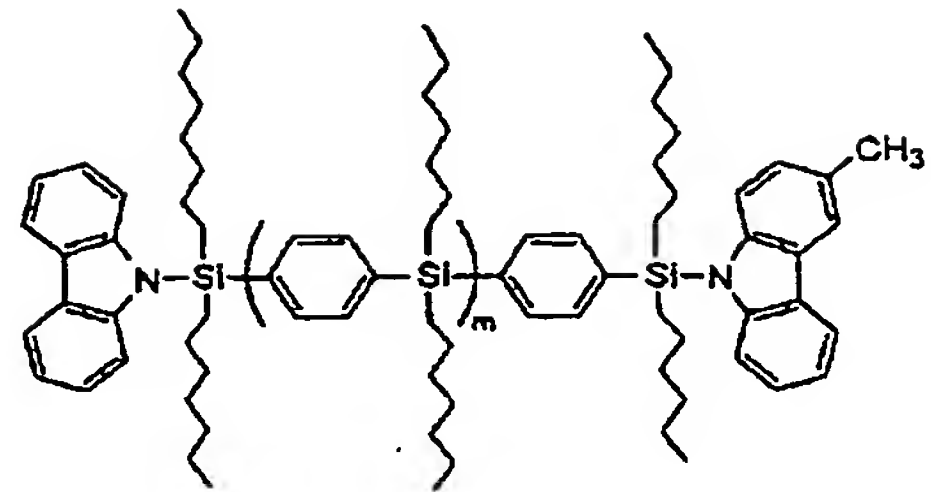
【0043】本発明の化合物は、ケイ素と芳香族炭化水素又は複素環式化合物の二価基とが結合した骨格を有し、側鎖が塩素で置換された化合物を出発物質として合成する。側鎖が塩素でない場合には、側鎖が水素又はメチル基の化合物を適切な試薬で、側鎖を塩素で置換する。次に目的とする化合物に応じた側鎖の基を有するSiなどの有機金属化合物を反応させて、側鎖の塩素を所望の置換基に置換する。例えば、主鎖の末端を9-カルバゾリル基に置換する場合には、9-カルバゾリルリチウムを反応させる。他の側鎖も同様であり、このようにして所望の化合物を得ることができる。9-カルバゾリルリチウムは、例えば、カルバゾールとn-ブチルリチウムとの反応で合成される。

【0044】また、本発明の化合物において、ケイ素と芳香族炭化水素又は複素環式化合物の二価基とが結合した骨格を有し、側鎖が塩素で置換された化合物が入手できない場合には、その化合物を、例えば、ケイ素の塩化物と芳香族炭化水素又は複素環式化合物のジリチオ化合物の反応などによって合成することができる。ここで、芳香族炭化水素又は複素環式化合物のジリチオ化合物は、対応する芳香族炭化水素又は複素環式化合物のハロゲン化物とn-ブチルリチウムの反応によって得ることができる。

【0045】本発明の導電性化合物の具体例を、以下に示す。

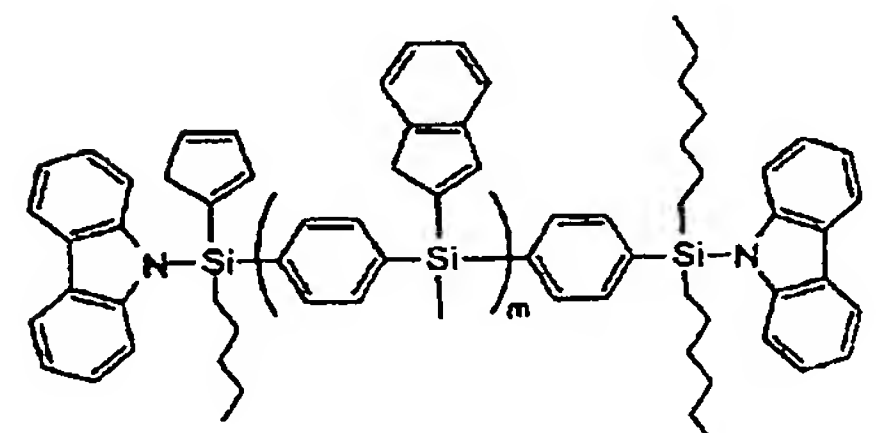
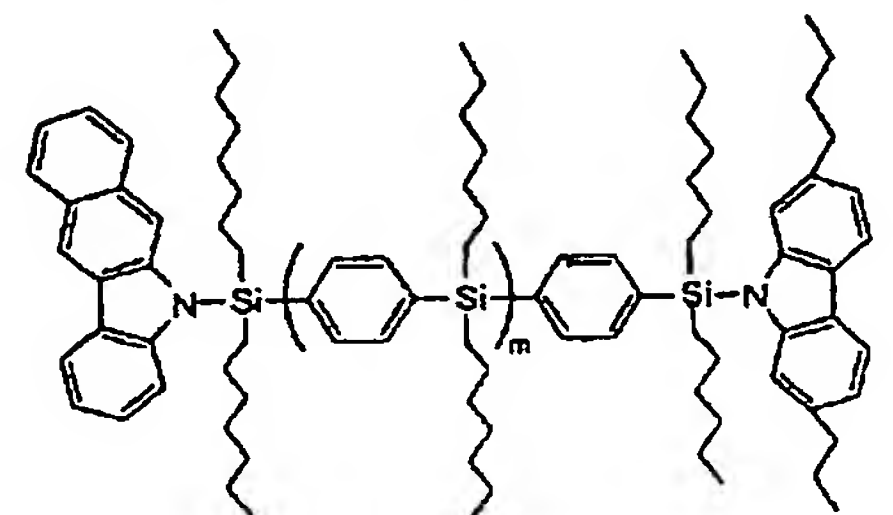
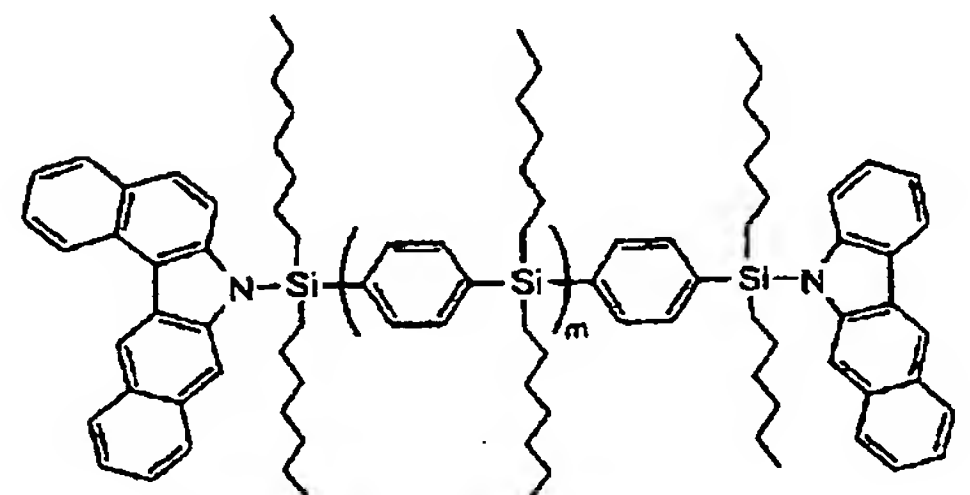
【0046】

【化10】



【0047】

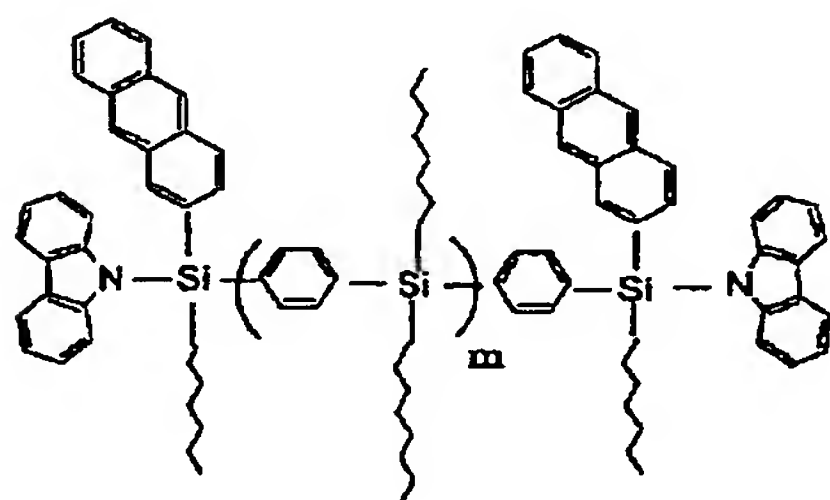
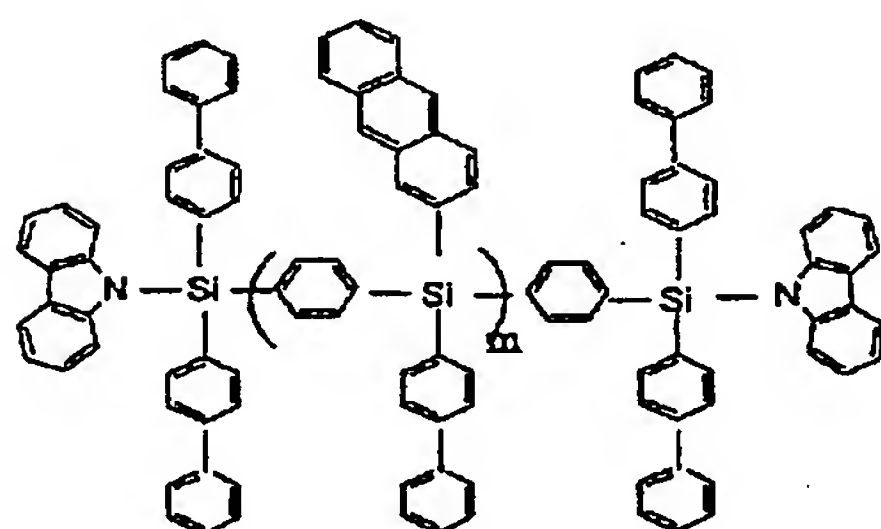
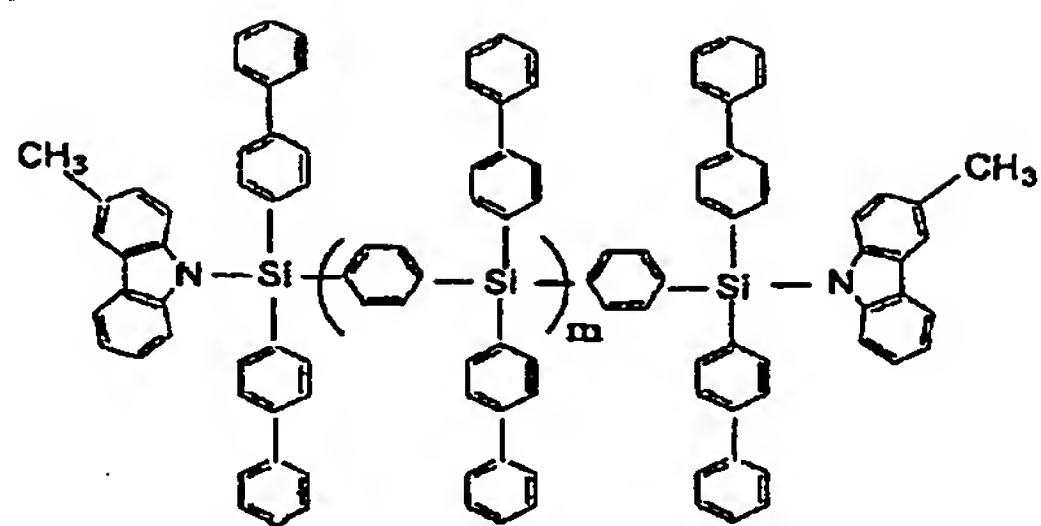
【化11】



(8)

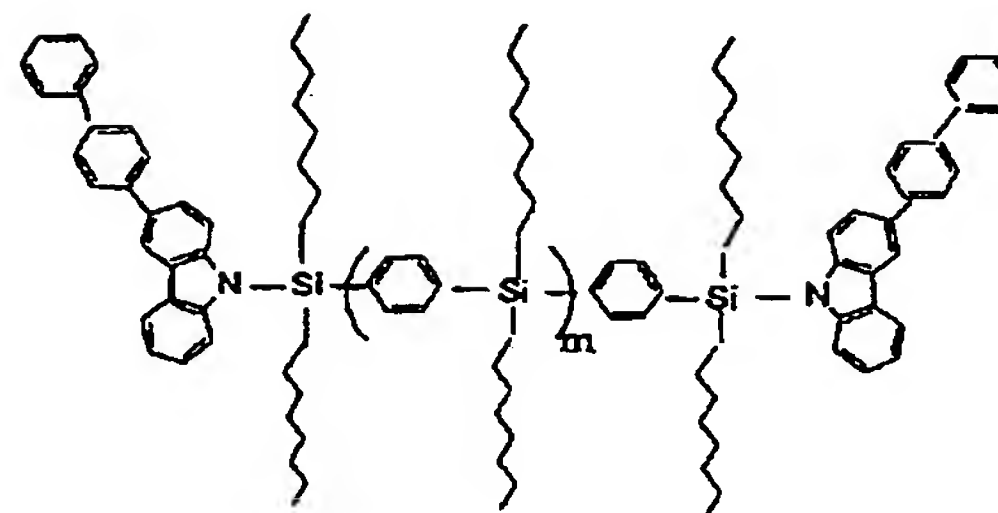
13

[0048]
[化12]

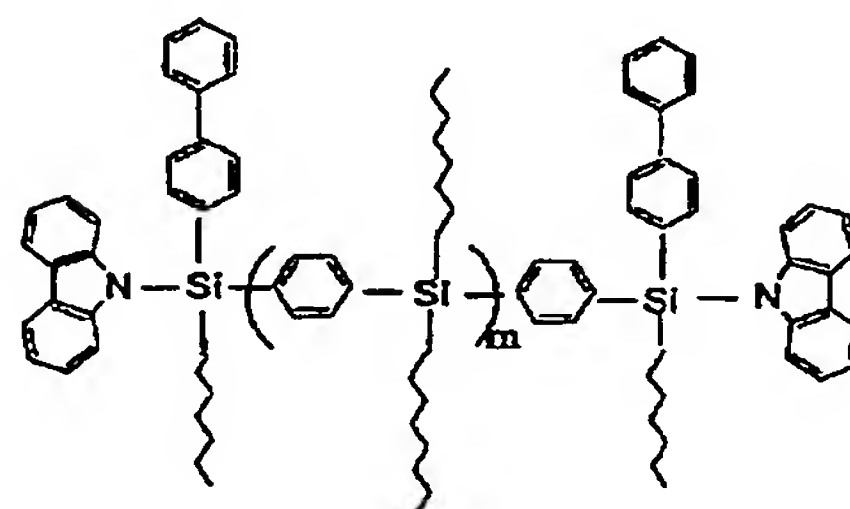


[0049]
[化13]

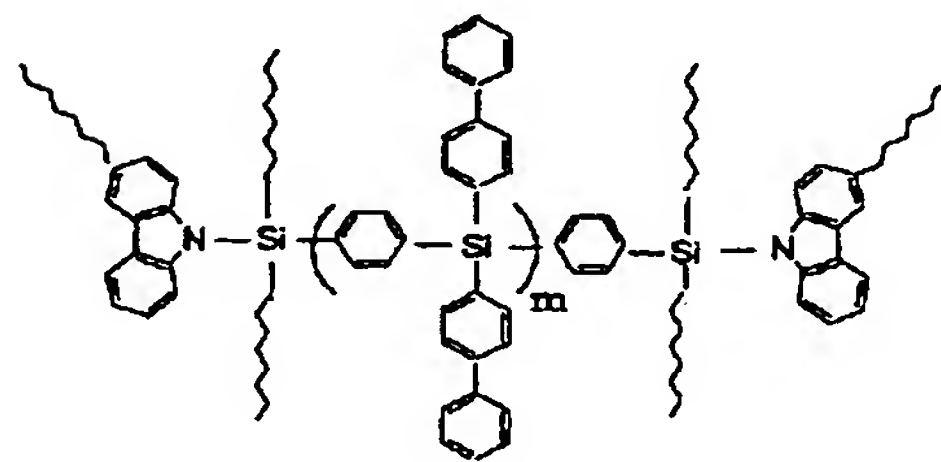
14



10



20

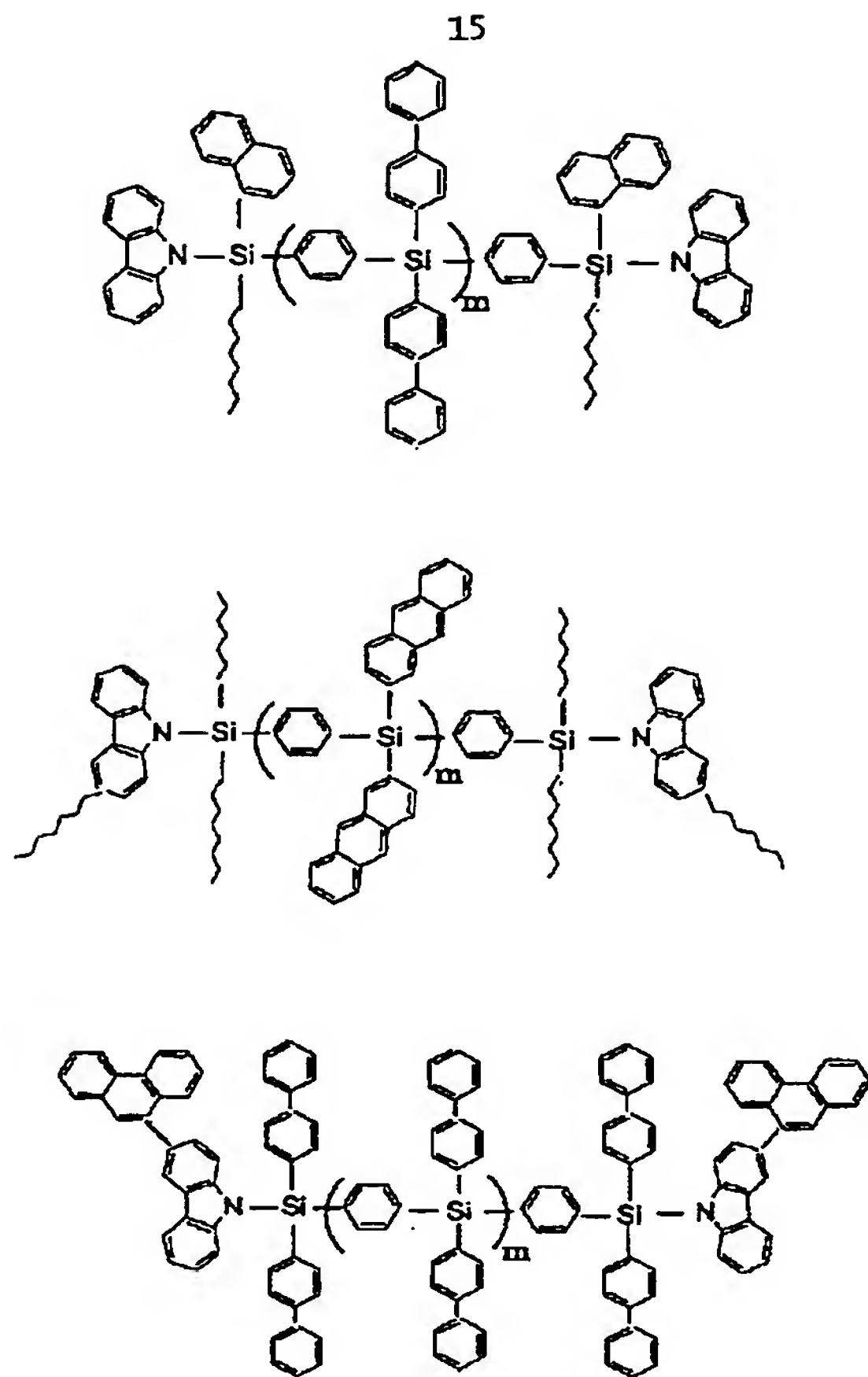


[0050]
[化14]

30

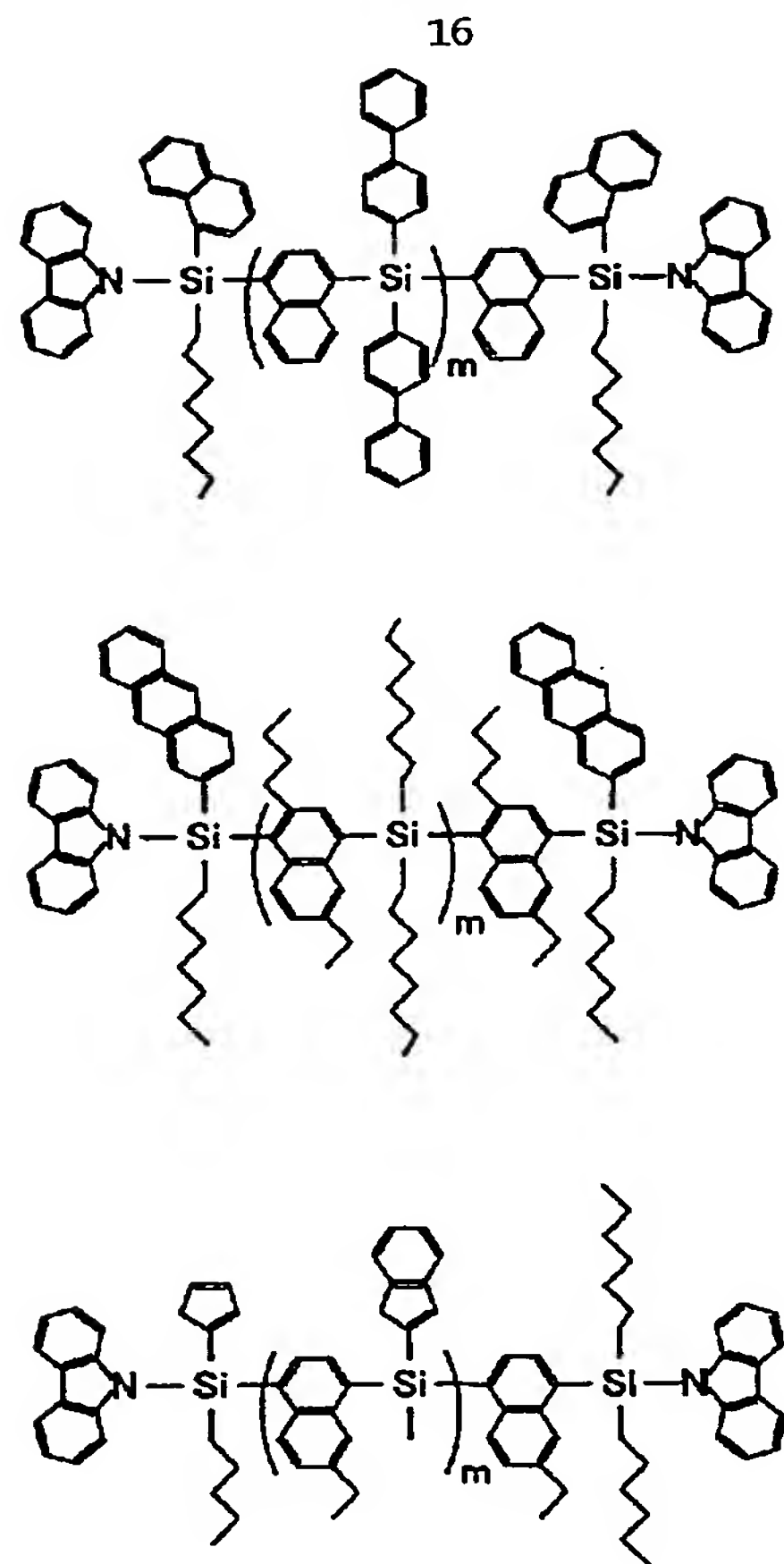
(9)

特開2003-171385

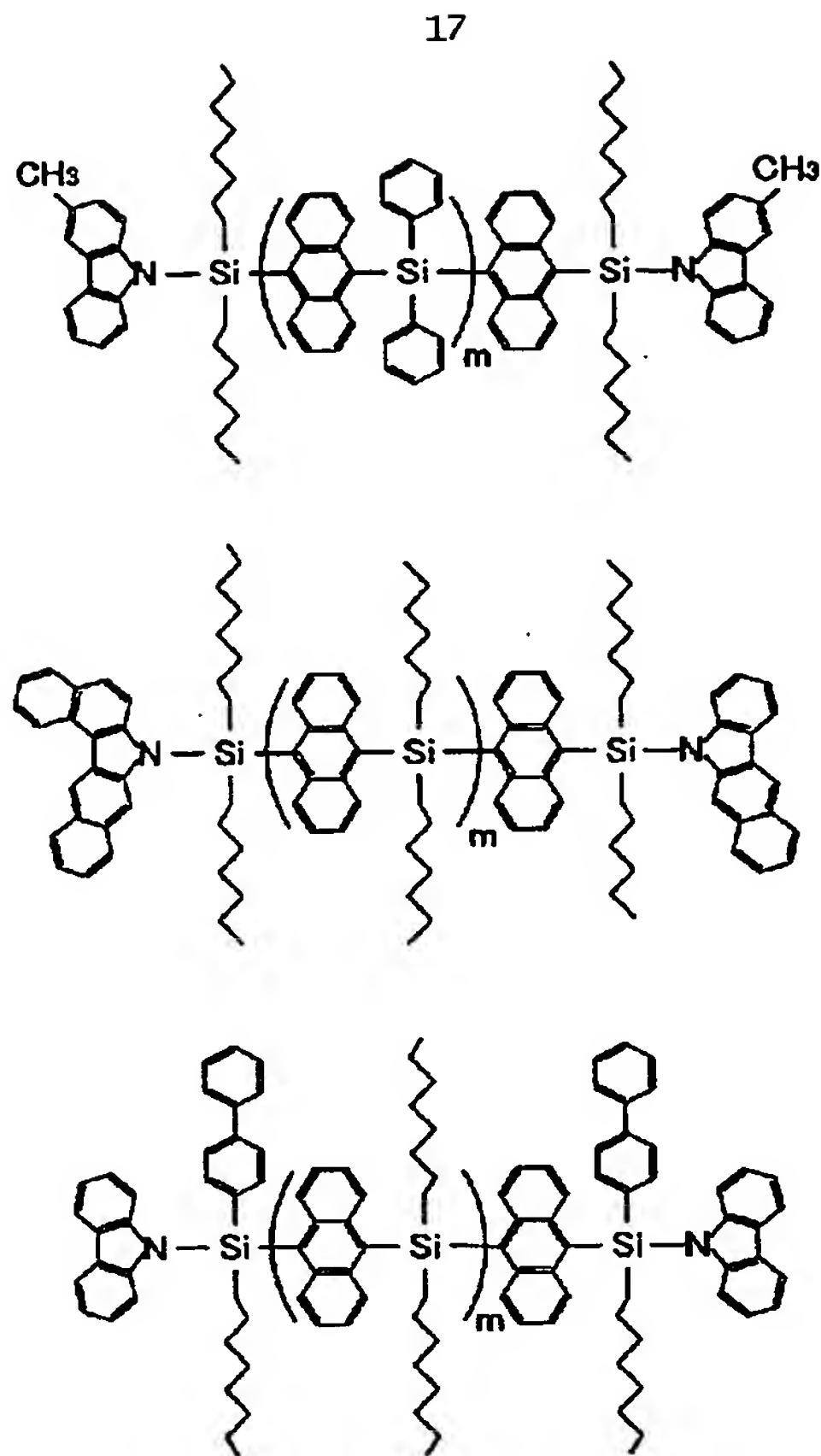


[0051]
[化15]

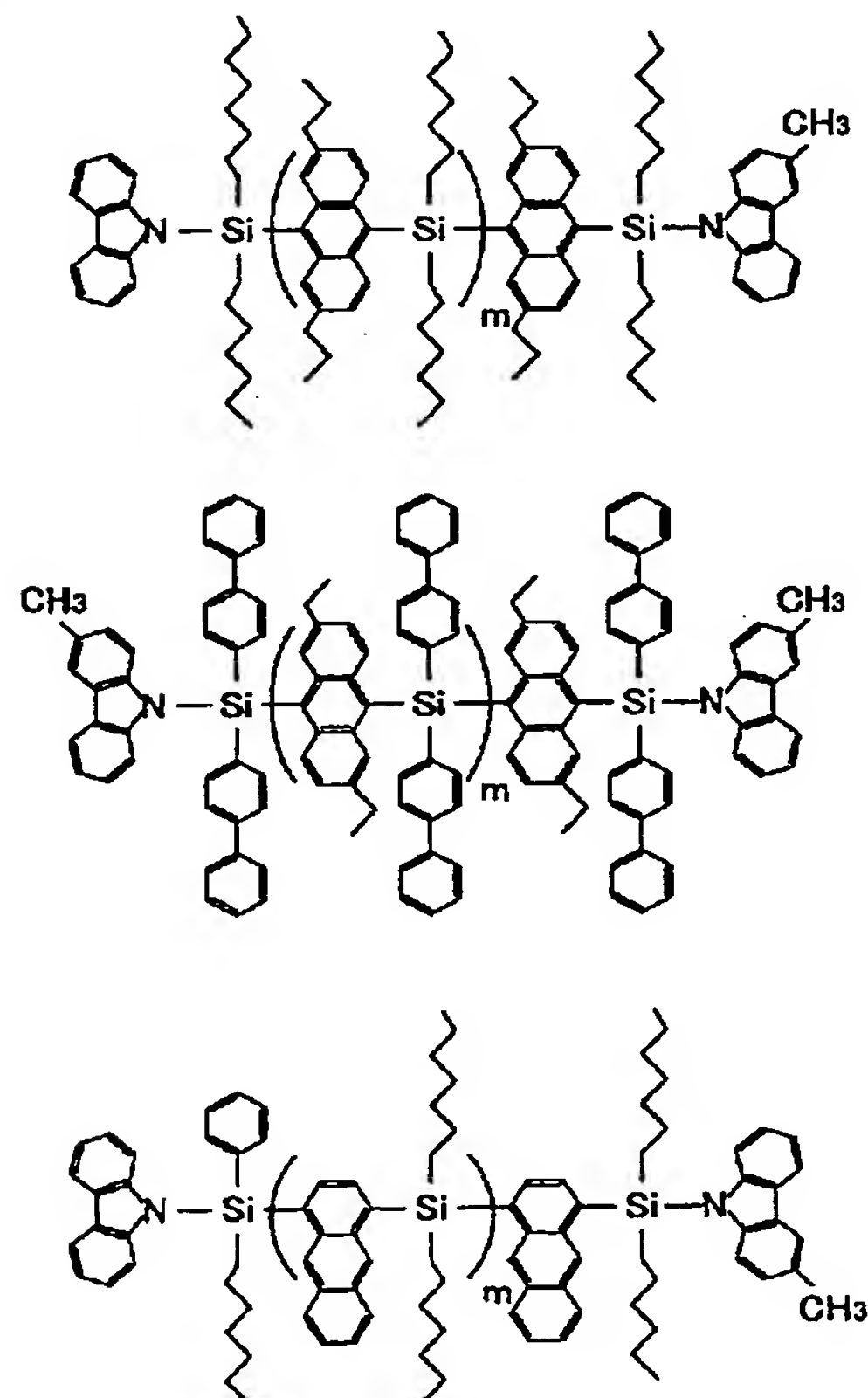
10



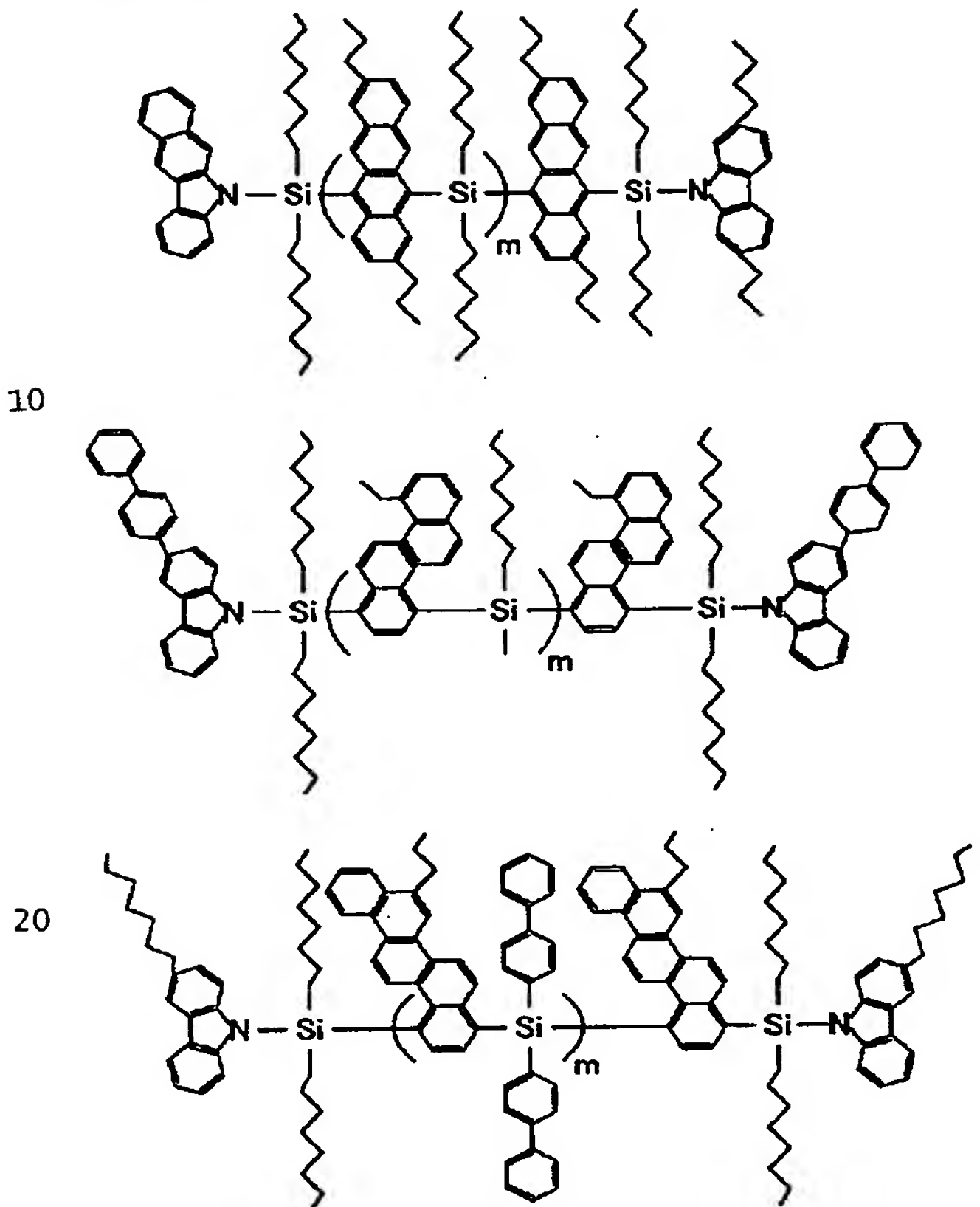
[0052]
[化16]



【0053】
【化17】



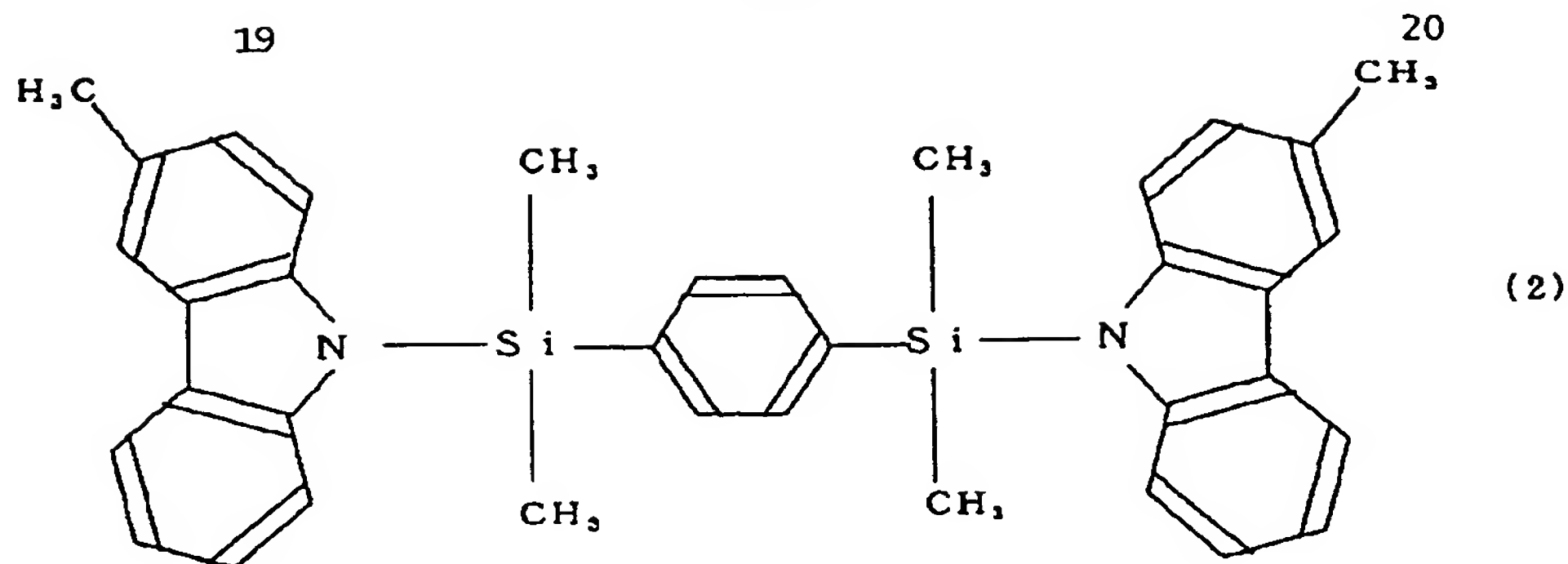
【0054】
【化18】



ここで、 $m = n - 2$ であり、 m は0以上の整数である。
また折れ線はアルキル基を表し、折れ線の頂点はメチレン基、折れ線の末端はメチル基を表す。ただし、本発明の導電性化合物は、これらの具体例に限定されるものではない。

【0055】本発明の導電性化合物において、好ましくは、化学式(2)

【0056】
【化19】



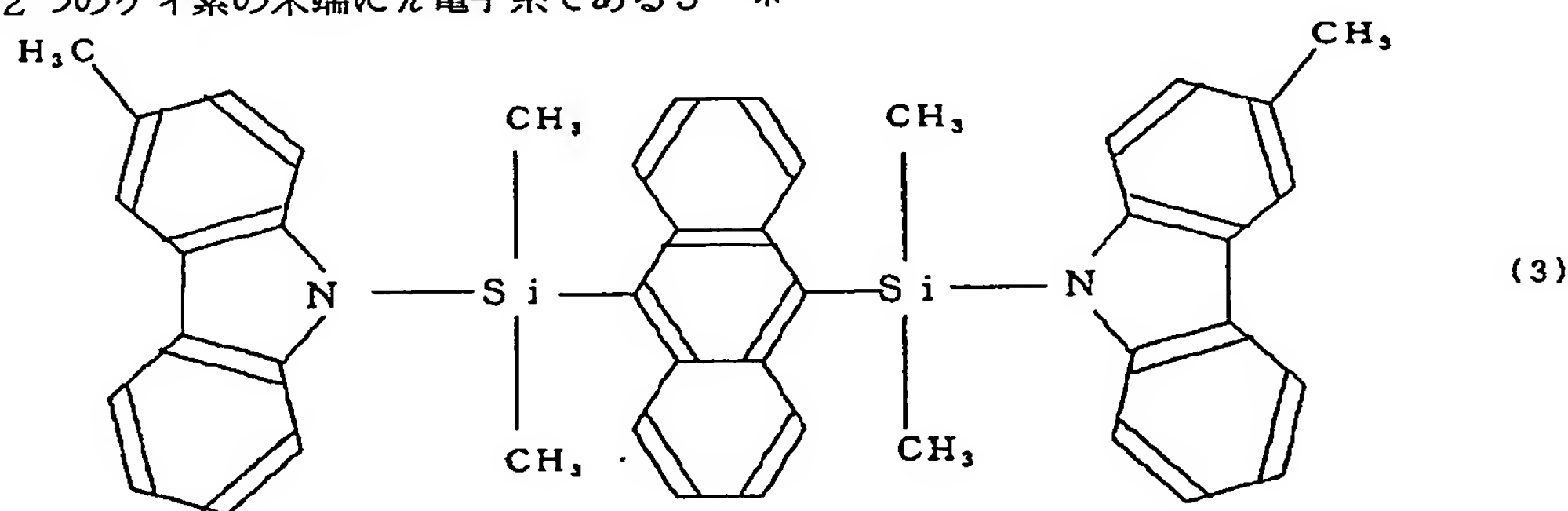
で表され、一般式(1)においてnは、1であり、 Ar_1 、及び Ar_2 は、トルエン環であって、トルエン環の3,4-位の炭素間結合は、ピロール環の2,3-位の炭素間結合と共通であり、ここでトルエン環の3-位の炭素原子は、ピロール環の3-位の炭素原子と同一である。 Ar_1' 、及び Ar_2' は、置換基の無いベンゼン環であり、ベンゼン環の炭素間結合の一つは、ピロール環の4,5-位の炭素間結合と共通である。 Ar_3 は、1,4-フェニレン基であり、 R_1 、 R_1' 、 R_k 、及び R_k' ($k=2$)は、全てメチル基である。即ち、この化合物は、1,4-ビス[ジメチル(3-メチル-9-カルバゾリル)シリル]ベンゼンである。この化合物は、2つのケイ素の結合間に π 電子系の1,4-フェニレン基、及び2つのケイ素の末端に π 電子系である3-*

*メチル-9-カルバゾリル基があるので導電性が高く、また分子量は553と大きい為、融点が高く、従って耐熱性も高い。さらにこの化合物は、3-メチルカルバゾールのLiなどの有機金属化合物と1,4-ビス(クロロジメチルシリル)ベンゼンと反応させ、クロロ基を3-メチル-9-カルバゾリル基で置換するだけで簡便かつ容易に合成される。また一般式(1)においてnの数が1と最小である為、分子量は大きくなり過ぎず、真空蒸着機で成膜し易いという利点もある。

【0057】また、本発明の導電性化合物において、好ましくは、化学式(3)

【0058】

【化20】



で表され、一般式(1)においてnは、1であり、 Ar_1 、及び Ar_2 は、トルエン環であって、トルエン環の3,4-位の炭素間結合は、ピロール環の2,3-位の炭素間結合と共通であり、ここでトルエン環の3-位の炭素原子は、ピロール環の3-位の炭素原子と同一である。 Ar_1' 、及び Ar_2' は、置換基の無いベンゼン環であり、ベンゼン環の炭素間結合の一つは、ピロール環の4,5-位の炭素間結合と共通である。 Ar_3 は、9,10-アントラセンジイル基であり、 R_1 、 R_1' 、 R_k 、及び R_k' ($k=2$)は、全てメチル基である。即ち、この化合物は、9,10-ビス[ジメチル(3-メチル-9-カルバゾリル)シリル]アントラセンである。この化合物は、2つのケイ素の結合間に π 電子系の9,10-アントラセンジイル基、及び2つのケイ素の末端に π 電子系である3-メチル-9-カルバゾリル基があるので導電性が高く、また分子量は653

と大きい為、融点が高く、従って耐熱性も高い。さらにこの化合物は、3-メチルカルバゾールのLiなどの有機金属化合物と9,10-ビス(クロロジメチルシリル)アントラセンと反応させ、クロロ基を3-メチル-9-カルバゾリル基で置換することで容易に合成される。また一般式(1)においてnの数が1と最小である為、分子量は大きくなり過ぎず、真空蒸着機で成膜し易いという利点もある。さらに、化学式(3)で表されるこの化合物は、化学式(2)で表される1,4-ビス[ジメチル(3-メチル-9-カルバゾリル)シリル]ベンゼンよりも広がった共役な π 電子系及びより大きな分子量を有するため、化学式(2)の化合物よりも導電性及び耐熱性が高い。

【0059】本発明の導電性化合物は、導電性、耐熱性に優れる為に有機電界発光素子の有機層の材料に適しているが、本発明の化合物に光照射した時のキャリア伝導

性も優れていることから、プリンターやコピー機の電子写真感光体、太陽電池、撮像管にも使用できる。

【0060】本発明はまた、陰極及び陽極に挟まれた、有機発光層又は有機発光層及び有機キャリア輸送層を有する有機電界発光素子において、有機発光層又は有機発光層及び有機キャリア輸送層は、本発明の導電性化合物を含む有機電界発光素子を提供する。ここで有機キャリア輸送層は、有機正孔輸送層及び有機電子輸送層を表す。しかしながら本発明の導電性化合物は、図1に示す構造の有機電界発光素子においては、少なくとも一つのキャリア輸送層、即ち有機正孔輸送層、及び／又は有機電子輸送層に使用することが好ましい。

【0061】本発明の導電性化合物を有機正孔輸送層のみに使用する場合には、有機電子輸送層には、従来のトリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、カルボジイミド誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体などが挙げられる。

【0062】また本発明の導電性化合物を有機電子輸送層のみに使用する場合には、有機正孔輸送層には、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、スチルベン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体などが挙げられる。

【0063】有機発光層に使用する場合には、本発明の導電性化合物は単独では蛍光の発光が強くないので、別の材料と組み合わせて使用が必要がある。有機発光層には、従来より使用されているスチリルベンゼン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、シクロペンタジエン誘導体、クマリン誘導体などを使用してもよい。

【0064】陽極は、好ましくはホールの注入効率を高める為に仕事関数4 e v以下の導電性金属酸化物や金属、例えば酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化スズインジウム(ITO)、金、銀、クロム、ニッケルなどが好ましく、特に透明で素子の発光を透過するITOが望ましい。

【0065】陰極は、隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性を考慮して、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属又はそのフッ化物、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属又はそのフッ化物、アルミニウム、金、銀、鉛などが好ましい。

【0066】また基板には、通常ガラスが用いられ、ガラスから溶出するイオンを抑制する為に、無アルカリガラスを使用することが望ましい。この他必要に応じて、水分や酸素などの素子を劣化するものが素子に入ること

を抑制する保護層を設けてもよく、保護層として機能する任意の材料を使用することができる。

【0067】以上の材料を使用し、従来の陽極、陰極(共に厚さ10 nm~5 μm)、有機発光層の薄膜(膜厚1 nm~5 μm)形成及び正孔輸送層や電子輸送層の薄膜(膜厚1 nm~5 μm)形成に、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム法、スパッタリング法、コーティング法などを適宜使用することによって、本発明の有機電界発光素子を製作することができる。

【0068】このようにして本発明の導電性化合物を含めた薄膜を有機材料層として、有機電界発光素子に使用することにより、導電性及び耐熱性の高い有機電界発光素子を提供することができる。

【0069】

【実施例】[実施例1] 1, 4-ビス[ジメチル(3-メチル-9-カルバゾリル)シリル]ベンゼン

(化合物の合成法) 目的物の1, 4-ビス[ジメチル(3-メチル-9-カルバゾリル)シリル]ベンゼンの合成は、まず3-メチルカルバゾールとn-ブチルリチウムを反応させて、有機リチウム化合物の3-メチル-9-カルバゾリルリチウムを合成し、次にこの3-メチル-9-カルバゾリルリチウムを1, 4-ビス(クロロジメチルシリル)ベンゼンと反応させて、2つのクロロ基を3-メチル-9-カルバゾリル基で置換することにより合成される。

【0070】具体的には、3-メチルカルバゾール10 g (0.055 mol)を脱水テトラヒドロフラン100 mlに溶解し、室温で攪拌しながら、n-ブチルリチウム(0.061 mol)のn-ヘキサン溶液38 ml (1.6 mol/l)を、1時間かけて滴下し、2時間還流した。室温まで冷却した後、1, 4-ビス(クロロジメチルシリル)ベンゼン7.24 g (0.0275 mol)の脱水テトラヒドロフラン溶液50 mlを、1時間かけて滴下し、3時間還流した。室温まで冷却した後、生じた沈殿物を濾過して取り除いた。濾液を減圧下で濃縮し、得られた残留物をクロロホルム200 mlで洗浄した後、水100 mlを加え、クロロホルム層を分離し、減圧下で濃縮した。得られた残留物をジエチルエーテルで洗浄し、目的物である1, 4-ビス[ジメチル(3-メチル-9-カルバゾリル)シリル]ベンゼンの白色粉末3.2 gを得た。また、得られた生成物に関する以下の測定に際して、生成物を使用する前に粉末を昇華精製した。精製した化合物の純度を、ガスクロマトグラフィーによって測定した結果、96%であった。

【0071】(化合物の同定) 上記合成方法により合成した生成物を次の測定によって同定した。

【0072】合成した生成物のエレクトロスプレーイオン化質量スペクトル(ESI-MS)によるm/zの測定値として、553が得られ、化学式(2)から予想される分子量553と一致した。また、生成物のCDC1

。溶液に関して、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{13}\text{C-NMR}$ の測定を行った。得られた $^1\text{H-NMR}$ の信号は、化学シフト $0.5\sim 1.5\text{ ppm}$ 、 $7.0\sim 8.1\text{ ppm}$ 、 $7.1\sim 7.8\text{ ppm}$ で得られ、各々、化合物中のメチル基の ^1H 原子、9-カルバゾリル基の ^1H 原子、1,4-フェニレン基の ^1H 原子による吸収と同定できた。また得られた $^{13}\text{C-NMR}$ の信号は、化学シフト $0\sim 5\text{ ppm}$ 、 $75\sim 145\text{ ppm}$ で得られ、各々、化合物中のメチル基の ^{13}C 原子、9-カルバゾリル基及び1,4-フェニレン基の ^{13}C 原子による吸収と同定できた。以上の測定結果により、合成した生成物が、1,4-ビス[ジメチル(3-メチル-9-カルバゾリル)シリル]ベンゼンであることを確認した。

【0073】(化合物の評価)次に生成物の耐熱性、発光特性、及び導電性に関する評価として、融点、発光波長、イオン化ポテンシャルを測定した。

【0074】合成した生成物の融点は、 141°C であった。本発明の化合物を有機電界発光素子の有機化合物の層に使用した場合に、十分な耐熱性を有し、発熱に対して安定な発光素子を提供し得る。

【0075】合成した生成物の発光波長は、フォトルミネッセンス(PL)の測定により求めた。すなわち、 N_2 レーザー(波長 337 nm)を励起光として、測定試料に照射し、試料の発光を分光器で分光することにより、発光スペクトルを得た。発光スペクトルのピーク波長は、 387 nm であり、発光は紫色であった。

【0076】合成した生成物のイオン化ポテンシャルは、表面分析装置(理研計器製AC-1M)を使用した大気下紫外光電子分析によって測定した。測定の為に、抵抗加熱型の真空蒸着機を利用して、厚さ 0.7 mm のガラス基板上に、合成した生成物の膜厚 100 nm の蒸着膜を形成した。この蒸着膜の光電子放射スペクトルを得ることで求めた本発明の化合物のイオン化ポテンシャルは 5.8 eV であった。このように本発明の化合物は、イオン化ポテンシャルが比較的低い為、有機電界発光素子の有機キャリア輸送層として、キャリア注入効率が高い導電性材料を提供し得る。

【0077】さらに本発明の化合物を使用した有機電界発光素子の導電性に関して、電界強度に対する電流密度を測定し、従来の化合物と比較した。測定の為に、ガラス基板上に透明導電性膜ITO(酸化スズインジウム)を陽極として形成し、その上に抵抗加熱型の真空蒸着機によって、合成した化合物の膜厚 100 nm の蒸着膜を形成し、さらにその上に同じ真空蒸着法によってアルミニウム電極を陰極として形成して、測定用素子とした。この測定用素子の陽極と陰極に電圧を印加して、測定用素子に流れる電流を測定した。横軸を測定用素子に印加した電界強度(V/cm)、縦軸を測定用素子に流れる単位面積当たりの電流密度(A/cm^2)として、測定結果を図2に示した。また、比較例として、有機電界発

光素子の一般的な正孔輸送剤であるTPD、 $\alpha\text{-NPD}$ を使用して作製した実施例と同等の測定用素子について、実施例と同様に測定した電流密度と電界強度の関係も図2に示す。図2より、比較例のTPD、NPDと比較して本実施例の化合物では、同じ電界強度を印加した場合に、単位面積当たりに流れる電流密度が大きいことがわかる。つまり従来のTPD、NPDと比較して本発明の化合物は導電性が改善されている。従って従来のTPD、NPDを使用した有機電界発光素子よりも本発明の化合物を使用した有機電界発光素子の方が、同じ電流をより低電圧で流すことができ、電流効率の改善された有機電界発光素子を提供し得る。

【0078】[実施例2]9,10-ビス[ジメチル(3-メチル-9-カルバゾリル)シリル]アントラセン

(化合物の合成法)目的物の9,10-ビス[ジメチル(3-メチル-9-カルバゾリル)シリル]アントラセンの合成は、9,10-ジブromoアントラセン、ジクロロジメチルシラン、及びn-ブチルリチウムから合成した9,10-ビス(クロロジメチルシリル)アントラセンを、3-メチルカルバゾール及びn-ブチルリチウムから合成した3-メチル-9-カルバゾリルリチウムと反応させて、2つのクロロ基を3-メチル-9-カルバゾリル基で置換することにより合成される。

【0079】(1)9,10-ビス(クロロジメチルシリル)アントラセンの調製

120°C オーブンを使用して乾燥させた容量 1 L のフラスコを用意し、内部の空気をアルゴンで置き換えた後、原料の9,10-ジブromoアントラセン 40 g (0.119 mol)と、溶媒としての脱水ジエチルエーテル 400 ml をフラスコに入れた。スターラーを使用してフラスコ内の溶液を攪拌しながら、室温で分液ロートを使用してn-ブチルリチウム(0.261 mol)のn-ヘキサン溶液 98 ml [2.66 mol/l]を、1時間かけて溶液に滴下した。室温にてフラスコ内の溶液をさらに1.5時間攪拌し、有機リチウム化合物の9,10-ジリチオアントラセンの溶液を得た。

【0080】この9,10-ジリチオアントラセン溶液を、分液ロートを使用して、 1 L のフラスコに入れたジクロロジメチルシラン 61.4 g (0.476 mol)と溶媒としての脱水ジエチルエーテル 40 ml に2時間滴下した。室温でこの溶液を44時間攪拌し、反応により生じた塩を濾過によって取り除いた後、濾液をエバポレータにて濃縮し溶媒を取り除いた。残留物を、n-ヘキタンから再結晶化することにより、黄色の9,10-ビス(クロロジメチルシリル)アントラセン 5.6 g (収率 13%)が得られた。

【0081】(2)9,10-ビス[ジメチル(3-メチル-9-カルバゾリル)シリル]アントラセンの合成
3-メチルカルバゾール 5 g (0.0276 mol)を

脱水テトラヒドロフラン50mlに溶解し、室温で攪拌しながら、*n*-ブチルリチウム(0.0304mol)の*n*-ヘキサン溶液19ml(1.6mol/l)を、その溶液に1時間かけて滴下した。その溶液を2時間還流し、室温まで冷却した後、9,10-ビス(クロロジメチルシリル)アントラセン5g(0.0138mol)のテトラヒドロフラン溶液50mlを、溶液に1時間かけて滴下した。その溶液を3時間還流し、室温まで冷却した後、濾過により生じた沈殿物を取り除いた。濾液を減圧下で濃縮し、得られた残留物をクロロホルム200mlで洗浄した後、その残留物に水100mlを加えた。クロロホルム相を溶媒抽出によって分離し、減圧下で濃縮した。得られた残留物をジエチルエーテルで洗浄し、目的物である9,10-ビス[ジメチル(3-メチル-9-カルbazolil)シリル]アントラセンの黄色粉末1.5g(収率17%)を得た。得られた生成物の構造は、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR、及びLC-MS(液体クロマトグラフィー質量分析)によって決定した。また、得られた生成物を以下の測定に使用する前に、生成物の粉末を昇華精製した。

【0082】(化合物の評価)次に生成物の耐熱性、発光特性、及び導電性に関する評価として、融点、発光波長、イオン化ポテンシャルを測定した。

【0083】合成した生成物の融点は237℃であり、これは有機電界発光素子の有機化合物の層に使用した場合に、高い耐熱性を示し、発熱に対して安定な発光素子を提供し得る。

【0084】合成した生成物の発光波長は、フォトルミネッセンス(PL)の測定により求めた。すなわち、N₂レーザー(波長337nm)を励起光として、測定試料に照射し、試料の発光を分光器で分光することにより、発光スペクトルを得た。発光スペクトルのピーク波長は、459nmであった。

【0085】合成した生成物のイオン化ポテンシャルは、表面分析装置(理研計器製AC-1M)を使用した大気下紫外光電子分析によって測定した。測定の為に、抵抗加熱型の真空蒸着機を利用して、厚さ0.7mmのガラス基板上に、合成した生成物の膜厚100nmの蒸

着膜を形成した。この蒸着膜の光電子放射スペクトルを得ることで求めた本発明の化合物のイオン化ポテンシャルは5.55eVであった。このように本発明の化合物は、イオン化ポテンシャルが比較的低い為、有機電界発光素子の有機キャリア輸送層として、キャリア注入効率が高い導電性材料を提供し得る。

【0086】次に、本実施例の化合物の電子移動度をタイムオブフライト(飛行時間:T.O.F)法により測定した。測定の為に、抵抗加熱型の真空蒸着機によって、ガラス基板上に、陽極としての膜厚10nmのアルミニウム電極を蒸着し、その上に合成した化合物の膜厚3.5μmの蒸着膜を形成し、その上にさらに陰極としての膜厚400nmのアルミニウム電極を蒸着して、測定用試料を作製した。タイムオブフライト法による測定の結果、電子輸送材料として代表的なトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq)については、電界強度 7.0×10^5 V/cmにおいて、室温(25℃)、電子移動度は 9.35×10^{-6} cm²/Vsecであった。これに対して、合成した化合物の電子移動度は、同じ電界強度 7.0×10^5 V/cmにおいて、 1.6×10^{-5} cm²/VsecであってAlqの電子移動度よりも大きく、本発明の化合物は、電子輸送材として十分に使用できることが期待される。

【0087】

【発明の効果】上述のように本発明によれば、導電性及び耐熱性の高い有機材料を提供することができる。また本発明によれば、有機発光層又は有機発光層及び有機キャリア輸送層の少なくとも一つが前記導電性及び耐熱性の高い有機材料を含む有機電界発光素子を提供することができる。

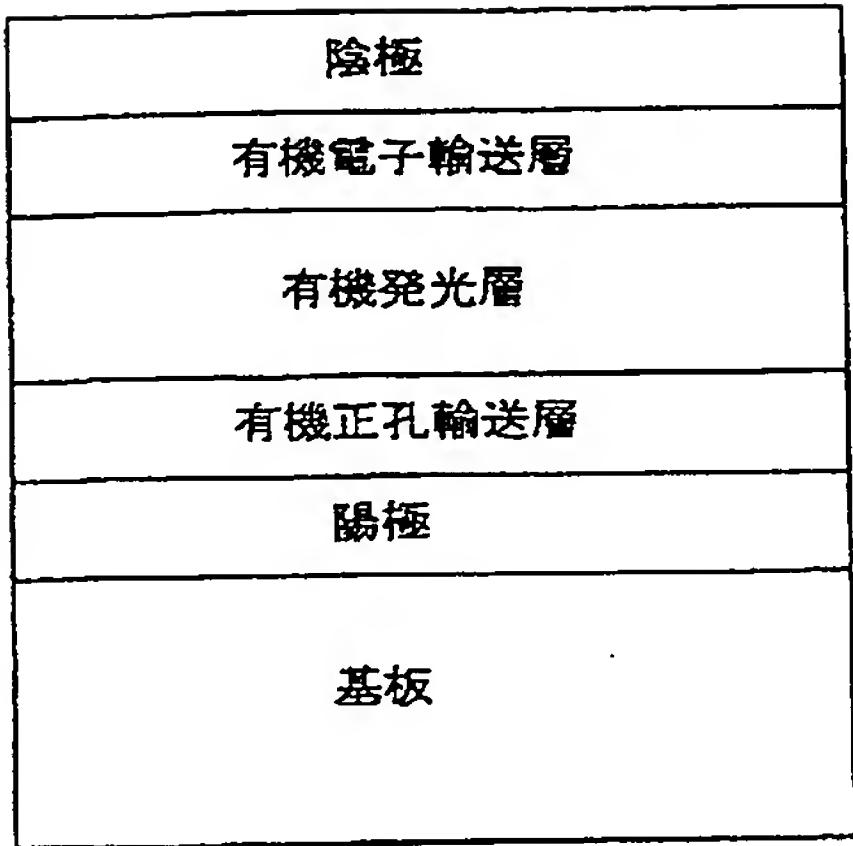
【0088】

【図面の簡単な説明】

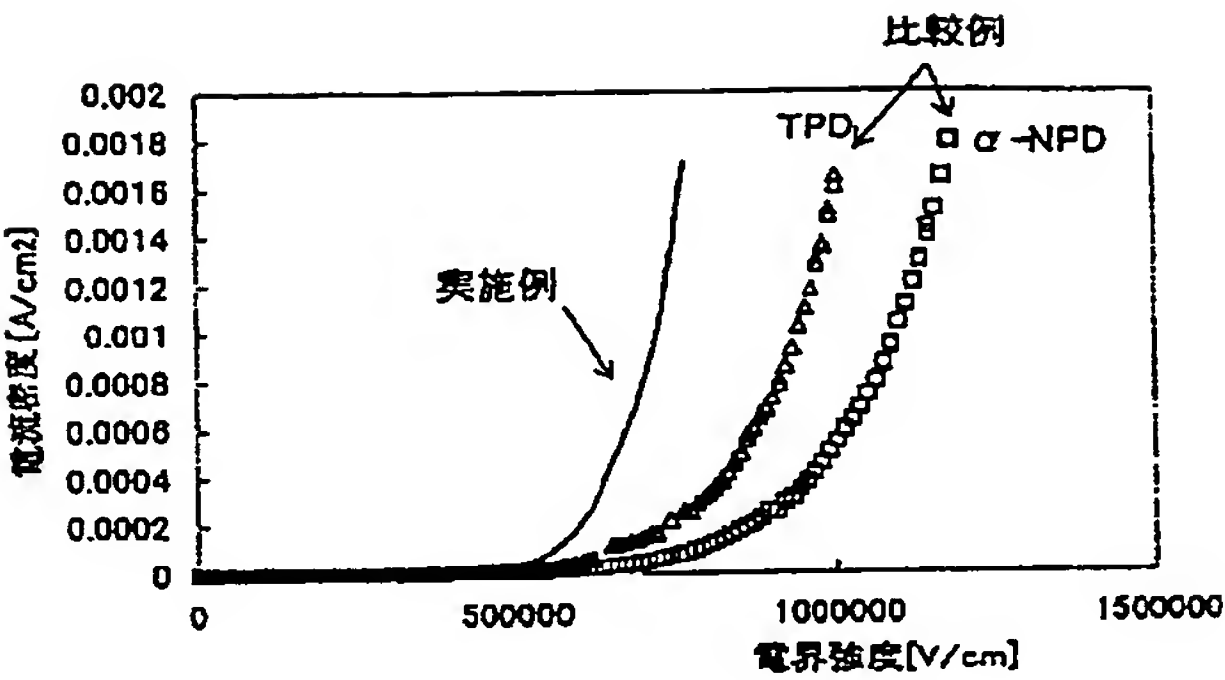
【図1】有機電界発光素子の基本的構造を示す図である。

【図2】本発明の実施例1における測定用素子の電界強度に対する電流密度の関係を、比較例と共に示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H05B 33/22

識別記号

F I
H05B 33/22

テーマコード (参考)
D

(72)発明者 板垣 洋一
神奈川県厚木市酒井1601 ミツミ電機株式
会社厚木事業所内

F ターム (参考) 3K007 AB06 AB11 AB14 AB15 DB03
4H049 VN01 VP02 VP03 VP04 VP05
VP06 VP07 VP08 VP09 VQ60
VU24 VU29

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.